ГЕОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ПОИСКОВ РУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Գիրքը պետք է վերադարձնել
այստեղ նշված ժամկետից ոչ ուշ

550.4:550.8(06)
Г—35

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ПОИСКОВ РУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

СБОРНИК СТАТЕЙ

11196 19459

Перевод с английского и немецкого
И. В. ВИТОВСКОЙ, Н. Е. ГАЛДИНА,
Я. Д. ГОТМАНА и М. М. КОНСТАНТИНОВА

Под редакцией и с предисловием
В. И. СМИРНОВА

И * Л

ИЗДАТЕЛЬСТВО
ИНОСТРАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ
Москва—1954



ПРЕДИСЛОВИЕ

В ходе развития естественных наук отчетливо проявляется тенденция прогрессивного углубления в мир все меньших и меньших величин, слагающих или сопровождающих изучаемые в естествознании объекты и явления. Эта тенденция в научных исследованиях, в конечном счете, приводит к эффективному использованию закономерностей мира малых величин и явлений, не поддающихся обычно макроскопическому изучению. В науке о полезных ископаемых подобная тенденция проявляется в частности при изучении ореолов тонкого рассеяния различных химических элементов вокруг компактных залежей минерального сырья. Эти ореолы разделяются на первичные, образующиеся в период формирования месторождений полезных ископаемых, и на вторичные, создающиеся при разрушении приповерхностных частей тел минерального сырья в процессе их гипергенной переработки. Представляют они обычно невидимую глазом зону рассеяния в рудовмещающих породах тех же элементов, которые входят в состав полезного ископаемого, причем зоны эти имеют различный размер, очертания и состав и более или менее постепенно затухают по мере удаления от рудных залежей минерального сырья, которые они окаймляют, переходя в нормальное поле рассеяния химических элементов горных пород. Выявление ореолов рассеяния осуществляется с применением специальных химических методов, разработанных для определения содержания различных химических элементов, находящихся в горных породах в малых и сверхмалых количествах.

Оконтуривание минеральных ореолов, расширяя территорию месторождений, присоединяет к площади видимых тел полезных ископаемых их невидимое окаймление.

Особенно большое значение имеет исследование ореолов рассеяния для понимания условий образования и поисков эндогенных рудных месторождений.

Русские и советские геологи, особенно геохимики и геофизики, давно оценили важность изучения ореолов рассеяния рудных месторождений, проложив первые пути в этом новом деле. А. Е. Ферсман выделял различные генетические типы ореолов рассеяния и намечал пути их изучения и использования в практике геолого-разведочных работ. А. П. Виноградов и его сотрудники провели значительную работу по выяснению закономерностей распределения микроэлементов в почвах на территории рудных месторождений. А. А. Сауков изучал ореолы рассеяния ртутных и других месторождений. Среди геофизиков можно назвать Е. А. Сергеева и А. П. Соловова, исследования которых по ореолам рассеяния рудных месторождений имели особое значение для развития металлометрических работ в СССР. Изучение ореолов рассеяния при поисках рудных месторождений в форме металлометрической съемки прочно вошло в практику наших работ.

За рубежом изучение ореолов рассеяния рудных месторождений в широких масштабах началось, в общем, несколько позже и развернулось, по существу, с 40-х гг. этого века, в основном в Америке. Тем не менее к настоящему времени в зарубежной практике накопился достаточно ценный материал по ореолам рассеяния и геохимическим поискам рудных месторождений, нашедший отражение в значительном количестве статей, опубликованных как в европейской, так и в американской периодической научной печати.

В настоящем сборнике публикуются переводы наиболее важных статей. Они относятся к периоду времени от 1942 г. по 1953 г., но, естественно, не охватывают проблему в целом. Для большего удобства пользования сборником все статьи в нем распределены по четырем отделам. В первом, самом большом, отделе помещены переводы статей, в основном касающихся полевого опыта изучения ореолов рассеяния и использования их для поисков скрытых рудных залежей. Статьи этого отдела по возможности сгруппированы по районам исследования; статьи, относящиеся к одному и тому же району, размещены в хронологическом порядке их опубликования. Ко второму отделу относится статья по минералогическим индикаторам не выходящих на поверхность рудных тел. В третьем отделе помещены статьи по биохимическим методам поисков, использующим анализ флоры или ее золы на содержание в них рудных элементов для выявле-

ния ореолов рудного рассеяния и поисков скрытых рудных залежей. К четвертому отделу относится статья по современным способам полевых химических анализов, применяемым при выявлении ореолов рудного рассеяния.

Основная научная и практическая ценность материалов настоящего сборника в целом заключается в том, что в нем суммированы наиболее существенные данные об ореолах рассеяния рудных месторождений, известные к настоящему времени в зарубежной практике и важные для поисковых работ. Как для первичных, так и для вторичных ореолов из статей сборника можно почерпнуть сведения об их морфологии, размерах и соотношении этих размеров с величиной рудных тел, химическом составе, поведении отдельных элементов в ореолах и степени соответствия концентрации этих элементов их содержанию в рудных телах. В ряде статей содержатся ценные сведения о соотношении первичных ореолов рассеяния с вторичными.

При подборе работ для настоящего сборника мы стремились в первую очередь отобрать те из них, в которых особенности формы, размеров и состава ореолов увязываются с закономерностями геологического строения исследованных площадей. Это относится как к геохимическим или минералогическим, так и к ботаническим индикаторам рудной минерализации, освещенным на страницах предлагаемого сборника. Конечно, не на все вопросы, возникающие при геохимических поисках рудных месторождений, в материалах сборника можно получить определенные ответы. Это происходит потому, что ряд сторон данной проблемы, такие, как ореолы месторождений разных генетических типов, разных геологических структур, ореолы отдельных элементов и пр., во всей полноте еще не изучались. Кроме того, исследования, описанные в некоторых статьях сборника, носили предварительный, схематический характер. Наконец, для ряда описанных в настоящей книге примеров исследований не указаны результаты выполнения тех практических и теоретических рекомендаций, которые обычно сделаны авторами работ. Однако все эти моменты не снижают ценности публикуемых здесь материалов для советских геологов, которые будут иметь возможность критически воспринять освещенные в этом сборнике достижения зарубежных исследователей.

Переводу каждой статьи предпосылается краткое ее изложение, то есть полный или сокращенный перевод резюме этих статей; для тех статей, в которых такие резюме отсутствовали, они составлены редактором.

Некоторые статьи в процессе редактирования были несколько сокращены за счет исключения повторяющихся сведений или материалов, не имеющих научной и практической ценности и не относящихся к профилю сборника.

В оригинале количество металлов оценивается в частях на миллион. Ввиду того что в советской литературе такая система исчисления не принята, в настоящем сборнике эти единицы пересчитаны на десятитысячные доли процента, а в том случае, когда определяется содержание металла в воде, — на миллиграммы на литр. Большое затруднение встретилось при переводе некоторых понятий; в частности, трудности возникли при переводе термина «prospecting». В английской и американской литературе понятию «разведка рудных тел» и «поиски рудных тел» отвечает один и тот же термин «prospecting». В каждом отдельном случае русский эквивалент устанавливался по контексту.

В. Смирнов.

I. ИЗУЧЕНИЕ ОРЕОЛОВ РАССЕЯНИЯ

Х. Э. ХОУКЕС

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ПОИСКИ РУД (СООБЩЕНИЕ О РЕЗУЛЬТАТАХ) [1]

Методы поисков минеральных месторождений при помощи изучения химического состава коры выветривания, аллювия, ледниковых морен, растительности и природных вод впервые систематически применены в СССР и Скандинавии около 15 лет тому назад. После войны работы в этой области были предприняты несколькими независимыми группами в Соединенных Штатах и Канаде, включая объединение поисковиков-геохимиков Геологической службы США.

Наилучшие результаты получены при анализах коры выветривания, грунтовых вод и растительности на цинк; железной шляпы и коры выветривания на медь и свинец; коры выветривания и аллювия на олово; коры выветривания на молибден и растений на кобальт, никель и золото. Кроме того, практический успех обещает изучение взаимоотношения растения и среды с учетом признаков токсичности в растительности по отношению к почве, богатой металлом; описываются также быстрые колориметрические и спектрографические методы определения следов металлов в почве, воде и растительности для использования их в полевых условиях.

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы развитие новых химических методов для определения весьма малых количеств рудных элементов в материале, встречающемся в природных условиях, дало геологу-производственнику новое мощное орудие. Одной из наиболее обещающих областей применения этих новых методов являются поиски минеральных месторождений. При систематических анализах пород, выветрелых обнажений, коры выветривания, аллювия, растительности или вод можно выявить присутствие рассеянных металлов вокруг или над залежами рудных тел; без проведения такого рода анализов признаков рассеянных металлов обнаружить не удается. Площади с геохимически рассеянным оруденением, расположенные около рудных тел, обычно обладают очень большими размерами по сравнению с самой рудой и поэтому образуют большую «мишень» для поисковиков.

Участки с геохимически рассеянным оруденением, расположенные около рудных месторождений, могут образоваться либо во время формирования месторождения, когда в первичном ореоле

[1] Hawkes H. E., Geochemical prospecting for ores: a progress report, *Econ. Geol.*, **44**, No. 8, p. 706—712 (1949).

412—0

металлы рассеиваются во вмещающей породе рудообразующими растворами, либо в то время, когда месторождение находится в зоне выветривания у земной поверхности и когда вторично рассеянное оруденение образуется на выветривающихся выходах, в почве, в растениях и в поверхностных водах.

Настоящая статья является попыткой весьма кратко обобщить существующие положения и достижения в работах в области исследований вторично рассеянного оруденения, не затрагивая деталей основных принципов.

Также не приводится и обсуждение первично рассеянного оруденения. Для более детального ознакомления с принципом и техникой геохимических поисков читатель отсылается к статьям Сергеева [32], Тиссена [39], Ранкама [26], Соколова [36] и Хоукеса [8].

ИСТОРИЧЕСКИЙ ОЧЕРК

Минералогическое изучение вторично рассеянного оруденения — ценный поисковый метод, подобный шлиховому анализу, при помощи которого открыто бесчисленное количество месторождений золота, олова, вольфрама и многих других металлов.

Химические анализы, отличные от минералогических наблюдений при шлиховом методе, не применялись для решения данной проблемы в большом масштабе до тех пор, пока не были (примерно в 1932 г.) проведены эксперименты советскими геологами. С этого времени геохимические методы с значительным успехом стали развиваться и применяться во все усиливающемся масштабе в СССР. В середине 30-х годов шведские исследователи развили технику опробования растений и их анализов как поисковый метод и применяли его с некоторым успехом вплоть до войны.

В течение нескольких последних лет изыскания на основе методов геохимических поисков были предприняты Геологической службой США и некоторыми частными организациями в горнорудных компаниях и университетских лабораториях.

СВОДКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЙ

Табл. 1 дает в весьма сжатой форме качественную оценку поисковых методов, основанных на химическом изучении образцов с вторично рассеянным оруденением. Данные располагаются в отношении к металлу руд и к материалу, вмещающему рассеянное оруденение. Направление миграции элемента в зоне выветривания в деталях крайне сложно, поскольку элемент проходит из одних вмещающих пород в другие, но обычной тенденцией является прогрессивное ослабление концентрации, поскольку элемент удаляется от своего источника в материнской породе или

Таблица 1

ОЦЕНКА РЕЗУЛЬТАТОВ ГЕОХИМИЧЕСКИХ ПОИСКОВ РУД

Опробованный материал	Вид рассеянного оруденения	Zn	Cu	Pb	Sn	W	Mo	Ni	Cr
Железная шляпа	Остаточный материал	1	3	3	0	0	0	0	0
Остаточная почва на карбонатных породах	Остаточный материал, ореол	3	0	3	0	0	0	0	0
Остаточная почва на силикатных породах	Остаточный материал, ореол	3	3	3	3	2	3	2	2
Аллювий	Шлейф	0	2	0	3	0	0	0	0
Ледниковая морена	Веер	2	2	2	0	0	0	0	0
Болота	Вторичное накопление	3	2	0	0	0	0	0	0
Грунтовая вода	Веер, шлейф	3	2	1	0	0	0	0	0
Поверхностная вода	Шлейф	2	2	1	0	0	0	0	0
Скопление растений	Ореол, шлейф	3	2	2	3	3	0	2	2
Растения-индикаторы [1]	Ореол, шлейф	2	2	2	2	0	0	0	0

0 — отсутствие экспериментов для определенного утверждения;
1 — обычно недостаточен для обнаруживания присутствия известной руды;
2 — обнаруживает присутствие руды, обнажающейся на дневной поверхности;
3 — обнаруживает присутствие известной или впоследствии открываемой руды, которая полностью скрыта поверхностными отложениями.

[1] Растения-индикаторы показывают присутствие особенно высоких концентраций металла по признакам, определяемым органикой, или по их количеству.

руде. С увеличением расстояния от источника концентрация рудного металла приближается к «нормальному фону» металла, извлеченному выветриванием из обычной неминерализованной породы.

Рассеянное оруденение может иметь различные формы, приведенные во второй колонке табл. 1 и зависящие от способа, которым металл мигрирует через вмещающую породу. «Ореол» является более или менее симметричным рассеиванием, сосредоточенным вокруг месторождения. «Веер» — односторонним рассеиванием, расходящимся в направлении от источника металла. «Шлейф» — рассеиванием, которое следует хорошо обозначенной системе каналов, обычно являющихся путями поверхностного стока.

Оценка результатов исследования, выраженная по трехбальной системе в табл. 1, подтверждается как опубликованными работами, так и результатами неопубликованных исследований Геологической службы начиная с 1946 г. При составлении таблицы стремились к оценке результатов таким путем, чтобы уменьшить субъективный элемент до минимума. Тем не менее автор хорошо сознает, что значительный субъективный элемент все же остается, что объясняется интерпретацией наблюдений,

представленных в первоначальных статьях, и целями авторских статей. Это особенно относится к русским работам, с которыми не удалось ознакомиться; не удалось также установить персонального контакта с их авторами.

Ниже приводятся первоисточники, подтверждающие данные табл. 1, совместно со ссылками на статьи о результатах исследований на некоторые другие элементы, не упомянутые в таблице.

Железная шляпа. Медь в железной шляпе над коренными месторождениями меди на западе Соединенных Штатов [3]; медь, золото, серебро, мышьяк, свинец и цинк в железной шляпе на западе Соединенных Штатов [18]; медь и свинец в обнажениях выветрелых руд СССР [13]; свинец, золото и мышьяк в железной шляпе над австралийскими свинцово-мышьяковыми месторождениями [2].

Остаточная почва карбонатных пород. Цинк в остаточной почве на цинковом месторождении Френдс Стейшн, Теннесси [9]; цинк и свинец в почве над свинцовыми жилами на юге-западе района Висконсинского цинкового рудного поля (неопубликованные данные Геологической службы).

Остаточная почва силикатных пород. Цинк, свинец, медь в остаточной почве неразрабатывавшейся части рудника Юнион-Коппер в Кабаррус-Коунти, Канада (неопубликованные сведения Геологической службы); медь на медном месторождении Сан-Мануэль в Аризоне [20]; медь, свинец, олово, вольфрам, молибден, никель, кобальт, хром, марганец, сульфаты и бораты в почвах советских месторождений [6, 12, 23, 31, 32, 34, 40].

Аллювий. Медь в аллювии установлена на медном месторождении Сан-Мануэль в Аризоне [20]; олово в аллювии установлено в советских месторождениях [6, 30].

Ледниковые морены. Медь, свинец и цинк в ледниковой валунной глине в районе Рерос в Норвегии [42, 43, 44]; цинк в ледниковой валунной глине в цинковом районе Эдвард-Балмат, Нью-Джерси, и медь в отложении ледника в северной части Мичигана (неопубликованные сведения Геологической службы).

Болота. Медь в торфяных болотах, снесенная водами из рудных тел в Уэльсе, Монтане и Мичигане ([7, 19, 24], неопубликованные сведения Геологической службы); цинк в торфяных болотах вблизи рудника Маннинг Орлеанской компании, Нью-Джерси ([37], неопубликованные сведения Геологической службы).

Грунтовая вода. Цинк в ключевой воде в юго-западной части цинкового района Висконсин и цинк в питьевой воде вблизи рудника Маннинг Орлеанской компании, Нью-Джерси (неопубликованные сведения); медь в гидрогеологической скважине на медном месторождении Сан-Мануэль в Аризоне [20]; медь, свинец и цинк в рудничной воде в Колорадо и Юте [11].

Поверхностная вода. Цинк, медь и свинец в поверхностной воде, дренирующей рудники Колорадо [11]; цинк и медь в поверхностной воде, дренирующей рудники Бьют, Монтана [15]; тяжелые металлы в поверхностной воде, дренирующей Березовский рудник, СССР [33]; сульфаты и медь в поверхностных водах, дренирующих сульфидные рудники Рерос, Норвегия [41, 47].

Скопления растений. Цинк в растительности, произрастающей на богатых цинком торфяных болотах вблизи Маннинг Орлеанской компании, Нью-Джерси ([37], неопубликованные данные Геологической службы); цинк в растительности, произрастающей на богатых цинком отвалах обогатительной фабрики в Фриденсвилле [29]; цинк и медь в растениях, произрастающих над рудной залежью в Британской Колумбии [48, 49, 51]; медь, свинец и цинк в растениях, произрастающих над рудной залежью в районе Рерос, Норвегия [45, 46]; свинец, цинк, олово и вольфрам в растительности на рудниках в Корнуолле, Англия [21, 38]; никель и кобальт в растительности на советских никелевых месторождениях [23]; никель в растительности на Финском никелевом месторожде-

нии [25], цинк, медь и серебро в золе растений шведского свинцово-цинкового месторождения [10]; золото в растительности на золотых месторождениях [22, 50].

Растения-индикаторы. Растения-индикаторы описаны для цинка, меди, свинца, олова, золота, серебра, ртути и многих полиметаллических элементов [1, 4, 16, 17].

Следует сказать, что изучение содержания металла в водах, дренирующих известные рудники, может привести к ошибочному заключению, так как в результате вскрытия месторождения происходит ускорение процесса окисления, вследствие чего в течение продолжительного времени в дренирующие воды будет поступать больше металла, чем поступало бы из того же невскрытого месторождения. Ввиду этого едва ли возможно оценивать опробование вод как поисковый метод до тех пор, пока не будет больше данных о вскрытых месторождениях.

ТЕХНИКА АНАЛИТИЧЕСКИХ ОПРЕДЕЛЕНИЙ

Для эффективных крупномасштабных геохимических изысканий аналитические приемы полуколичественного анализа проб должны быть быстрыми, дешевыми и пригодными для массового производства. Портативность является желательным условием, так как аналитическая работа в таком случае может делаться либо прямо в поле, либо во временных полевых помещениях и результаты могут быть немедленно использованы для руководства последующими геохимическими изысканиями.

Методы, которые отвечают этим требованиям, освещают сравнительно неразработанную область аналитической химии и удовлетворяют условиям качественного и количественного анализов. Спектрографические и колориметрические методы являются наиболее удачными для геохимических изысканий в настоящее время.

Спектральные анализы. Как советские, так и шведские работы в основном или полностью зависели от спектральных анализов. Советские физики сконструировали портативный спектрограф, который мог быть разобран и перевезен на автомобиле или на вьючных животных к полевым базам [5, 27]. Дневная производительность примерно составляет около 100 спектрограмм почвенных проб при 7 лаборантах. Сюда входит сбор проб и их подготовка для спектрального анализа, но без интерпретации полученных спектрограмм [32].

Геохимические поисковые работы в Швеции обслуживались лабораторным спектрографом, способным выпускать за день 40 спектрограмм растительного пепла при обслуживании четырьмя лаборантами (личное сообщение Эклунда и Ландергрина).

Колориметрические анализы. Модификации обычных колориметрических методов для определения следов металлов были усовершенствованы Геологической службой для полевых анализов вод на тяжелые металлы [11] и почвы [14] и в растительности [28] на цинк. Продуктивность последних двух методов характеризуется порядком 30 определений на цинк в день. Колориметрические методы для геохимических полевых лабораторий были

также развиты в СССР, но русские авторы не указали, как эти методы применялись для разрешения практических проблем [32] [1].

Другие методы. Модификация обычного капельного микрохимического анализа на медь и никель усовершенствована для геохимических поисковых работ Геологической службой, но этот метод еще не был применен для решения крупномасштабных проблем. Микрохимические методы, сходные с теми, которые были описаны Шортом [35], обещают успех для решения специальных проблем. Хроматография, измерение мутности, полярография и электролитические методы тоже могут считаться полевыми лабораторными методами геохимических поисков.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Применение и экспериментальные работы по геохимическим поискам в СССР, Швеции и Америке показывают, что эти методы имеют большое будущее и заслуживают интенсивного исследования. Еще слишком рано предсказывать окончательное место геохимических методов среди других поисковых средств. На ранних стадиях развития любой новой техники можно проявить слишком много энтузиазма и доверия к новым методам, более чем они того заслуживают. Геофизические методы поисков руд в первые дни их применения были переоценены, в результате чего до настоящего времени сохранилось о них плохое мнение. Для геохимических методов поисков можно будет избежать этой судьбы при мудром и рассудительном отношении к делу.

Геологическая служба США,
Объединение геохимических поисков,
город Вашингтон.

ЛИТЕРАТУРА

1. Beck R., The nature of ore deposits, New York, 1905.
2. Blanchard R., Leached derivatives of arsenopyrite and chromite, *Econ. Geol.*, **37**, p. 612 (1942).
3. Blanchard R., Boswell P. F., Notes on the oxidation products derived from chalcopyrite, *Econ. Geol.*, **20**, p. 627 (1925).
4. Dorn P., Pflanzen als Anzeichen für Erzlagerstätten, *Der Biologe*, **6**, S. 11—13, Munich (1937).
5. Ферсман А. Е., Геохимические и минералогические методы поисков полезных ископаемых, *Изд. АН СССР*, М.-Л., 1939.
6. Флеров Б. А., О методах поисков коренных месторождений олова, *Советская геология*, **78**, № 10, стр. 63—81 (1938).
7. Forrester J. D., A native copper deposit near Jefferson City, Montana, *Econ. Geol.*, **37**, p. 126—135 (1942).

[1] Эти методы описаны в ряде статей, книг и руководств, очевидно не известных автору статьи. — *Прим. ред.*

8. Hawkes H. E., Geochemical prospecting for ores, Symposium on sedimentation, 1949.
9. Hawkes H. E., Lakin H. W., Vestigial zinc in surface residuum associated with primary zinc ore in East Tennessee, *Econ. Geol.*, **44**, p. 286—295 (1949).
10. Hedström H., Nordström A., Malmletnigsteknikens nuvarande ståndpunkt, *Meddelanden från Jernkontorets Gruvbyrå* (Upsala), **39**, S. 6—10 (1945).
11. Huff L. C., A sensitive field test for heavy metals in water, *Econ. Geol.*, **43**, p. 675—684 (1948).
12. Юниев М. В., Возможности геофизических поисков месторождений марганца на Южном Урале, *Материалы по геофизике, ВСЕГЕИ*, Сб. 12, стр. 103—124 (1948).
13. Крейтер В. М., Поиски и разведки полезных ископаемых, М.-Л., стр. 284—290 (1940).
14. Lakin H. W., Stevens R. E., Almond H., Field method for the determination of zinc in soils, *Econ. Geol.*, **44**, p. 296—306 (1949).
15. Leach P., Simple chemical tests to aid prospectors, *Eng. and Min. Journ.*, **148**, p. 78—79 (1947).
16. Lidgey E., Some indications of ore deposits, *Australasian Inst. Min. Eng. Trans.*, **4**, p. 110—122 (1897).
17. Linstow O. V., Die natürliche Anreicherung von Metallsalzen und anderen anorganischen Verbindungen in den Pflanzen, *Fedde Repert, Beihefte 31*, Berlin (1924).
18. Locke A., Leached outcrops as guides to copper ore, Williams and Wilkins Co., Baltimore (1926).
19. Lovering T. S., Organic precipitation of metallic copper, *U. S. Geol. Survey Bull. 795*, p. 45—52 (1927).
20. Lovering T. S., Huff L. C., Almond H., Dispersion of copper from the San Manuel copper deposit, Pinal County, Arizona, 1949.
21. Lundberg H., On the history of geophysical exploration, *Canadian Inst. Min. Metallurgy Bull.*, **41**, p. 171—185 (1948).
22. Lungwitz E. E., Der geologische Zusammenlang von Vegetation and Goldlagerstatten, *Zeitschr. prakt. Geologie*, **8**, S. 71—74 (1900).
23. Малюга Д. П., О почвах и растениях, как поисковом признаке на металлы, *Изв. АН СССР*, сер. геол., № 3, стр. 135—138 (1947).
24. Percy H., Metallurgy, introduction, refractory materials and fuel, John Murray, London, 1875.
25. Rankama K., On the use of the trace elements in some problems of practical geology, *Comm. Géol. Finlande Bull. 126*, 90 p. (1940).
26. Rankama K., Some recent trends in prospecting: chemical, biological and geobotanical methods, *Mining and Metallurgy*, **28**, p. 282—284 (1947).
27. Ратцбаум Е. А., Полевая спектрально-аналитическая лаборатория для обслуживания поисковых партий, *Разведка недр*, № 1, стр. 38—41 (1939).
28. Reichen L. E., Lakin H. W., Fields method for the determination of zinc in plants, *U. S. Geol. Survey Circ. 41*, 4 p. (1949).
29. Robinson W. O., Lakin H. W., Reichen L. A., The zinc content of plants of the Friedensville zinc slime ponds in relation to biogeochemical prospecting, *Econ. Geol.*, **42**, p. 572—582 (1947).
30. Рохлин М. И., Опыт применения станометрической съемки в Арктике в условиях вечной мерзлоты, *Проблемы Арктики*, № 4, стр. 61—91 (1938).
31. Сергеев Е. А., Использование капельного анализа в разведке полезных ископаемых, *Разведка недр*, № 12, стр. 27—29 (1936).
32. Сергеев Е. А., Физико-химический метод поисков руд, *Материалы по геофизике, ВСЕГЕИ*, № 9/10, стр. 3—55 (1941).

33. Сергеев Е. А., Исследование вод как средство поисков полиметаллических месторождений, *Разведка недр*, № 2, стр. 51—55 (1946).
34. Сергеев Е., Соловов А., Ионный метод геофизических поисков, *Материалы по геофизике, ЦНИГРИ*, № 3, стр. 1—10 (1937).
35. Short M. N., Microscopic determination of ore minerals, *U. S. Geol. Survey Bull. 914* (1940).
36. Sokoloff V. P., Geochemical prospecting for ore, *Mines Mag.*, **38**, p. 21—24 (1948).
37. Staker E. V., Cummings R. W., The influence of zinc on the productivity of certain New York peat soils, *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, **6**, p. 207 (1941).
38. Swedish Prospecting Co., P. M. angående vår geokemiska prospekteringsmetod, Malmö, Sweden, 1939.
39. Thyssen St. V., Geochemische und pflanzenbiologische Zusammenhänge in Lichte der angewandten Geophysik, *Beitr. angew. Geophysik*, **10**, S. 35—84 (1942).
40. Тихомиров Н. И., Миллер С. Д., О физико-химическом методе поисков молибдена в условиях полупустынного климата на территории Северного прибалхашья, *Разведка недр*, № 2, стр. 34—39 (1946).
41. Vogt Th., „Kjemisk" og „botanisk" malmletning ved Røros, *K. norske vidensk, selsk. Forh.*, **12**, p. 81—84 (1939).
42. Vogt Th., Bergh H., Bestemmelse av kobber i jordprøver, *K. norske vidensk. selsk. Forh.*, **19**, S. 76—79 (1946).
43. Vogt Th., Bergh H., Sink og bly i jordprøver, *K. norske vidensk selsk. Forh.*, **20**, No. 26, S. 100—105 (1947).
44. Vogt Th., Bergh H., Bestemmelse av jern og mangan i jordprøver, *K. norske vidensk. selsk. Forh.*, **20**, No. 27, S. 106—111 (1947).
45. Vogt Th., Braadlie O., Berg H., Bestemmelse Cu, Zn, Pb, Mn og Fe i planter fra Førosfeltet, *K. norske vidensk. selsk. Forh.*, **16**, S. 55—58 (1943).
46. Vogt Th., Bugge H., Bestemmelse av kobber i planter fra Rørosfeltet ved kvantitativ føntgenanalyse, *K. norske vidensk. selsk. Forh.*, **16**, S. 51—54 (1943).
47. Vogt Th., Rosenqvist A. M., Bestemmelse av kobber i vannprøver fra Rørosfeltet, *K. norske vidensk. selsk. Forh.*, **15**, S. 87—90 (1942).
48. Warren H. V., Delavault R. E., Biogeochemical investigations in British Columbia, *Geophysics*, **13**, p. 609—624 (1948).
49. Warren H. V., Delavault R. E., Further studies in biogeochemistry, *Geol. Soc. Am. Bull.*, **60**, p. 531—560 (1949).
50. Warren H. V., Delavault R. E., Gold and silver content of some trees and hossetails in British Columbia, *Geol. Soc. Am. Bull.* (1949).
51. Warren H. V., Howatson C. H., Biogeochemical prospecting for copper and zinc, *Geol. Soc. Am. Bull.* **58**, p. 803—820 (1947).

Т. С. ЛОВЕРИНГ, В. П. СОКОЛОВ, Х. Т. МОРРИС

ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В ИЗМЕНЕННЫХ ПОРОДАХ НАД СЛЕПЫМИ РУДНЫМИ ТЕЛАМИ В РАЙОНЕ ВОСТОЧНОГО ТИНТИКА, ЮТА[1]

Стандартные химические исследования и спектроскопические анализы измененных третичных лав, которые залегают над слепыми рудными телами в округе Восточный Тинтик, Юта, не смогли дать никаких доказательств наличия минерализации в подстилающих доломитах. Значительные результаты были достигнуты с применением новых полевых методов исследования, использующих дитизон в качестве определителя растворимых тяжелых металлов. Определение производилось в вытяжках уксуснокислого аммония из растолченных проб пород. Концентрации тяжелых металлов, преимущественно цинка с некоторым количеством свинца и реже — меди, были обнаружены в пиритизированном риолите непосредственно над слепым рудным телом по его восстанию и отсутствовали в риолитах, измененных подобным же образом, но подстилаемых пустыми породами. Изучение площади пиритового изменения пород дало определенные положительные результаты и поэтому заслуживает дальнейших исследований. В статье приводится краткое описание дитизонового метода в том виде, в каком он применялся в поле[2].

11196

ВВЕДЕНИЕ

Слепые рудные тела являются постоянной проблемой для геологов-рудников. В некоторых областях для того, чтобы их обнаружить под существенно пустыми породами, целесообразно изучение структуры измененных зон, производство опробования, а также химическими и спектральными анализами проб. Заслуживает также внимания всякий дополнительный метод, который позволяет надеяться на расширение возможностей при определении местонахождения слепых рудных залежей. В настоящей статье приводится описание новой геохимической методики, разработанной в 1947 г. при изучении площадей гидротермально измененных пород в округе Восточный Тинтик.

В округе Восточный Тинтик паккардские риолиты олигоценового возраста (?), представленные кварцевыми латитами с некоторой примесью туфов и агломератов, залегают несогласно

[1] Lovering T. S., Sokoloff V. P., Morris H. T., Heavy metals in altered rock over blind ore bodies, East Tintic district, Utah, *Econ. Geol.*, **43**, No. 5, p. 384—399 (1948).

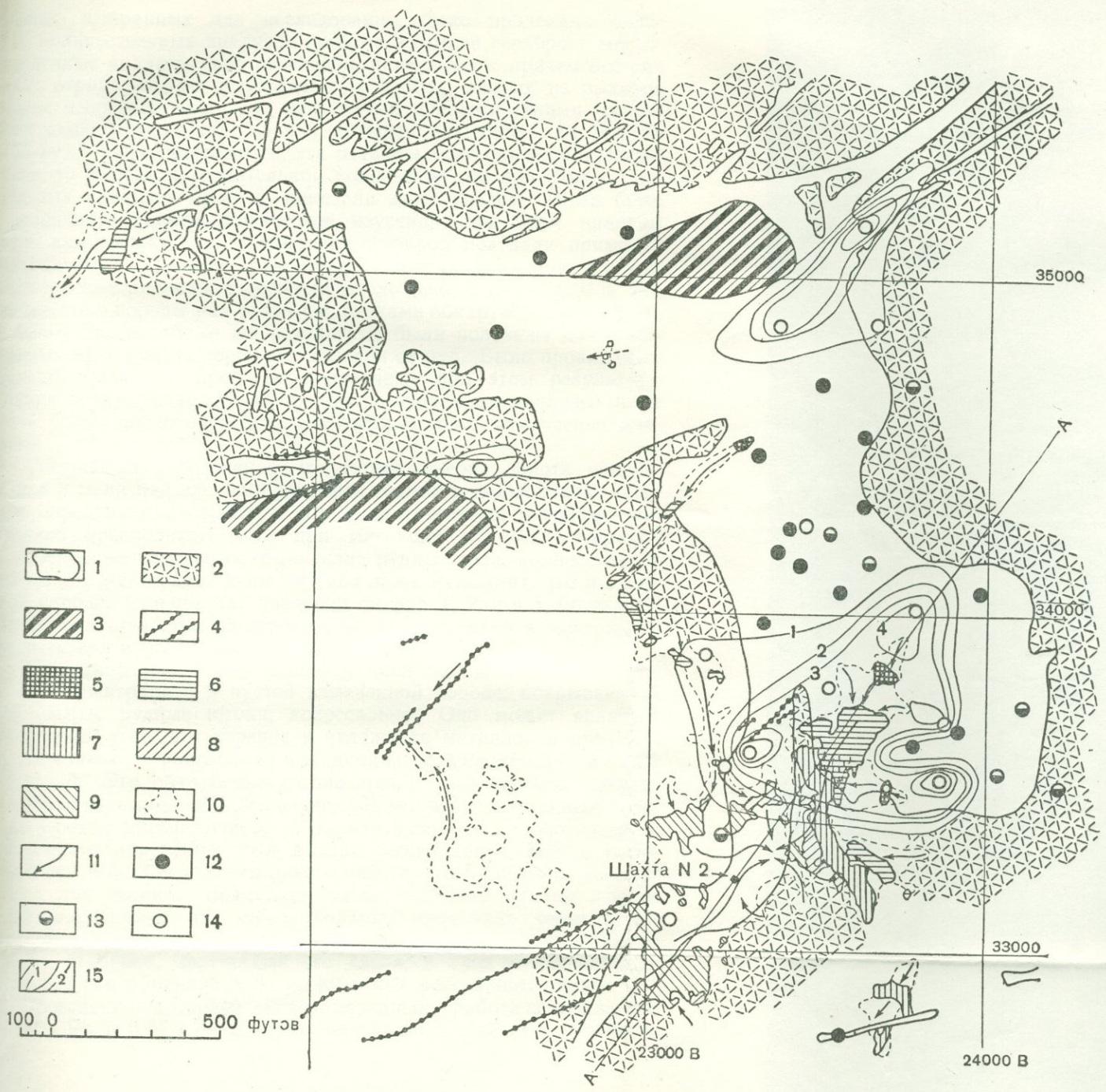
[2] В связи с тем, что этот метод описан в ряде статей настоящего сборника и особенно подробно в статье Х. Лэкина, Х. Альмонда и Ф. Уорда, данные, касающиеся методики обработки проб и их анализа, в настоящем переводе сокращены. — *Прим. ред.*

на сильно складчатых, разорванных сбросами и глубоко размытых породах палеозоя, состоящих из толщи преимущественно карбонатных осадков мощностью 5500 футов, залегающей на мощном фундаменте немых кварцитов. Свита вулканогенных пород и пород палеозоя сечется интрузией кварцевых монцонитов, латитов и монцонитовых порфиров и «валунными дайками» — дайкоподобными телами, в основном состоящими из полуокатанных или окатанных обломков кварцитов фундамента. Все эти породы местами затронуты гидротермальным изменением; однако рудные месторождения, хотя и более поздние по отношению к интрузивным породам, были обнаружены только в породах, залегающих ниже свиты вулканогенных пород. Большая часть добычи района производится из свинцово-серебряно-цинковых рудных тел замещения, но существенная добыча производится также за счет разработки жил пиритовой медно-золотой руды и золото-серебряных теллуридов. Жилы почти всегда приурочены к трещинам, одна или обе стенки которых сложены кварцитами фундамента.

Руды замещения почти всегда имеют оторочку пиритизированного джаспероида, который, в свою очередь, окружен оболочкой гидротермального доломита. Между ними находится узкая переходная зона, заметная благодаря наличию аргиллитового изменения (глинистые минералы). Растворы, которые вызвали образование этих главных типов продуктов изменения вмещающих пород, поднимались вдоль доступных подводящих каналов и изменяли эффузивные и интрузивные породы, залегающие над палеозойскими породами. Было определено и закартировано большое количество различных продуктов гидротермального изменения. В настоящее время с некоторой долей очевидности можно указать на те разновидности измененных пород, которые наиболее тесно связаны с рудными месторождениями, и таким образом значительно сократить площадь исследований. Поздняя стадия пиритового изменения эффузивов, которые непосредственно покрывают некоторые из рудных тел, очевидно, одновременна с периодом образования джаспероидов. Поэтому весьма вероятным является присутствие рудных тел замещения где-нибудь около участков пиритового изменения поздней стадии, за исключением тех случаев, когда вулканогенные породы залегают непосредственно на кварците без каких-либо прослоев известняка или доломита между ними.

Проекция слепых рудных штоков на поверхность занимает менее 10% пиритового ореола в туфо-эффузивах, а некоторые участки пиритового изменения поздней стадии вовсе не ассоциируются с рудой.

В 1943 г. производилось предварительное геохимическое изучение свежих вулканических пород и различных типов измененных туфо-эффузивов над рудой и в отдалении от руды. На пло-



Фиг. 1. Карта геохимического опробования измеренных пород на площади Тинтик-Стандарт.

1 — пиритизированные паккардские риолиты; *2* — непиритизированные паккардские риолиты; *3* — породы палеозоя; *4* — трещинные руды в кварците, рудм замещения; *5* — горизонт 700; *6* — горизонт 800; *7* — горизонт 900; *8* — горизонт 1000; *9* — горизонт 1100; *10* — контур очистных выработок всех горизонтов; *11* — склонение рудного тела; *12* — отрицательные пробы; *13* — следы тяжелых металлов; *14* — положительные пробы на тяжелые металлы (тяжелые металлы определены с точностью от 0, 10 до 20 микрограммов образца); *15* — изолинии 0, 1, 2, 3, 4, 5 соответствуют: очень слабо, умеренно сильно, сильно, очень сильно.

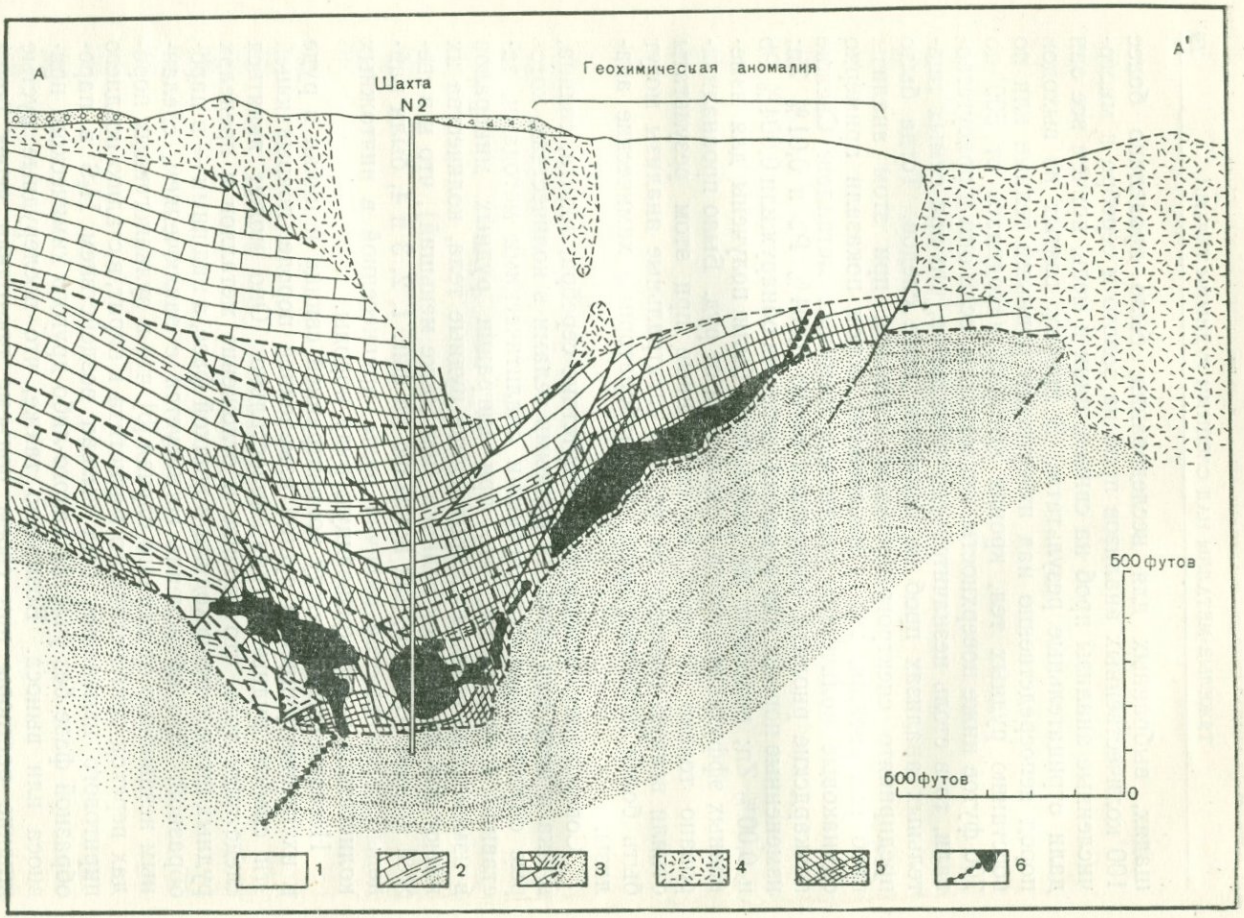
Зак. 1669.

щадях, выбранных для исследования, было проделано более 100 количественных анализов проб на золото и серебро и многочисленные анализы проб на свинец, цинк и медь, причем все они дали отрицательные результаты. В пробах, взятых из выходов пород непосредственно над известными рудными телами или по восстанию рудных тел, кровля которых находилась от 500 до 700 футов ниже поверхности, эти металлы, если они и присутствовали, то в столь незначительном количестве, что при самых тщательных анализах проб не показали даже следов. Тогда было предпринято спектрографическое изучение; при этом анализы проб как свежих, так и измененных пород показали примерно одинаковые количества различных тяжелых металлов. Свежие паккардские риолиты содержали около 0,004% Pb и 0,01% Zn; измененные породы над рудными штоками обнаружили 0,004% Pb и 0,00% Zn; подобные же результаты были получены для измененных эффузивных пород в отдалении от руд. Было проанализировано только 10 проб, но полученные при этом результаты отняли всякую надежду на то, что спектральные анализы могут быть более плодотворными, чем лабораторные химические анализы.

Совершенно определенное отсутствие серебра, золота, свинца, цинка и меди над слепыми рудными телами в количествах, которые определяются стандартными аналитическими методами, заставило предполагать, что при миграции рудных минералов в измененные породы, покрывающие рудные тела, количества их имеют тот же порядок величин (или даже меньший), что и в свежей породе. Однако, как показано на фиг. 1, 2, 3 и 4, были найдены доказательства наличия руды, привнесенной в ничтожных количествах в перекрывающую руду породы.

Несоответствие между концентрацией свинца и цинка в руде и их концентрацией в пустой измененной породе, покрывающей эти слепые рудные штоки, колоссально. Оно может являться следствием того, что перенос и отложение металлов в пределах рудных штоков происходили в жидкой фазе, а над ними — в парообразной. Это объяснение согласуется с заключением, сделанным независимо от данного случая [6], что в вулканогенных породах переход сингенетичного магнетита в пирит, в стадию позднего пиритового изменения, был вызван воздействием H_2S в парообразной фазе без участия какого-либо другого химического привноса или выноса. Возможно также, что послерудные пустые жидкие растворы при своем подъеме проходили через почти нерастворимую руду, растворяли незначительные количества свинца и цинка, переносили его вверх, в слои вулканогенных пород, и там обменивали их на железо в рассеянном пирите.

Проведенная авторами экспериментальная работа показала, что 0,004% Pb и 0,01% Zn, которые находятся в решетке силикатных



Ф и г. 2. Вертикальный разрез по линии А—А′ фиг. 1.

1 — пиритизированные паккардские риолиты; *2* — породы палеозоя; *3* — сбросы; *4* — непиритизированные паккардские риолиты *5* — гидротермально измененные породы палеозоя; *6* — рудные тела замещения и заполнения трещин

минералов, в вытяжках уксуснокислого аммония из одного грамма свежей породы едва определимы. Но если свинец и цинк присутствуют в виде сульфида, сульфата или карбоната, то легко определяется даже незначительная часть указанного количества.

Таким образом, применяемый при наших исследованиях химический метод не дает определения валового содержания тяжелого металла, как это имеет место в случае применения спектрографа; химический метод скорее говорит о том количестве металла, которое присутствует в породе в формах, сравнимых с формами его нахождения в руде.

Термин «определимые количества» тяжелых металлов, там, где он в настоящей работе применяется, относится к части тяжелых металлов, присутствующей в форме, растворимой в уксуснокислом аммонии, а не к общему их количеству, определимому спектральным путем или сплавлением.

В 1947 г. авторами были проведены геохимические поиски в поле, чтобы установить по мере возможности взаимоотношения между определимыми количествами тяжелых металлов в выходах пиритизированных риолитов на площадях известной минерализации. Параллельное исследование было также проведено на подобных же участках пиритового изменения (известных как существенно неминерализованные), а также на неразведанных и неразрабатываемых площадях, где по геологическим признакам было вероятно наличие оруденения под пиритовоизмененными риолитами. Несложные ориентировочные исследования, предпринятые в начальной стадии работ, дали материал для настоящей статьи.

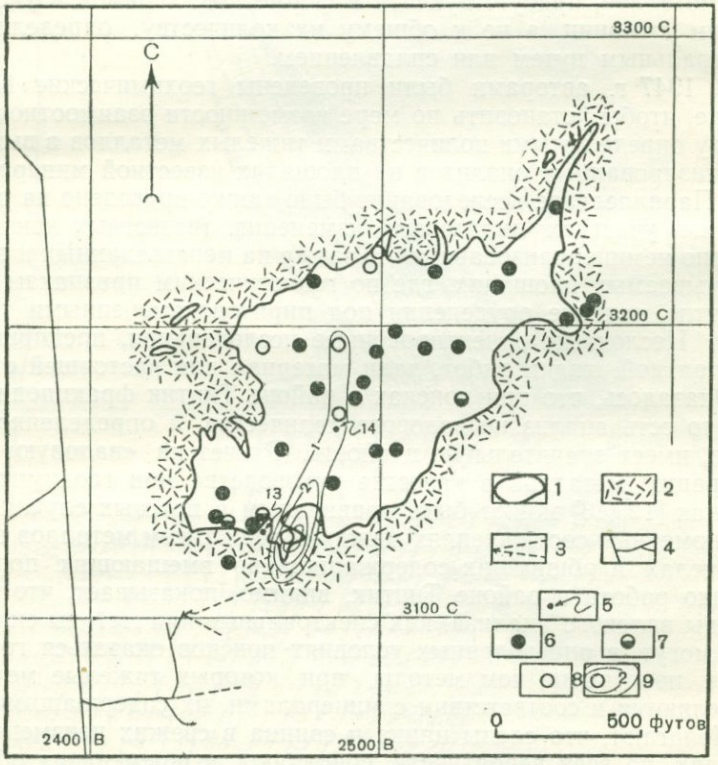
Оказалось, что при поисках в районе Тинтик фракционирование, то есть анализ не валового количества, а определенной его части, имеет значительную ценность. Расчет на «валовую» концентрацию металлов в качестве руководства при геохимических поисках [12, 13] может быть правильным в простых случаях при закономерных соотношениях между содержанием металлов в рудных телах и общим их содержанием во вмещающих породах. Однако работа в районе Тинтик, видимо, показывает, что такие методы валового анализа, как спектральные или методы сплавления, могут в определенных условиях поисков оказаться гораздо менее полезными, чем методы, при которых тяжелые металлы разделяются в соответствии с минералами, их содержащими.

Полагают, что следы цинка и свинца в свежих неизмененных породах, по всей вероятности, совпадают по времени их образования с образованием самой породы и обусловлены обычным рассеиванием металлов в земной коре. Эти примеси металлов, очевидно, находятся в кристаллической решетке определенных породообразующих минералов, где благодаря своему положению они мало доступны воздействию растворов. Следы цинка и свинца в измененных породах, если это изменение имеет гидротермальное

происхождение, могут быть генетически связаны с отложением руды на большей глубине. Эти следы, вероятно, ассоциируются с иными минералами, чем те, которые содержат сингенетичный цинк и свинец, как, например, с гидротермальным пиритом и цинксодержащим бейделлитом. В последнем случае оба эти минерала являются растворимыми и доступными для анализа.

ПОЛЕВЫЕ МЕТОДЫ

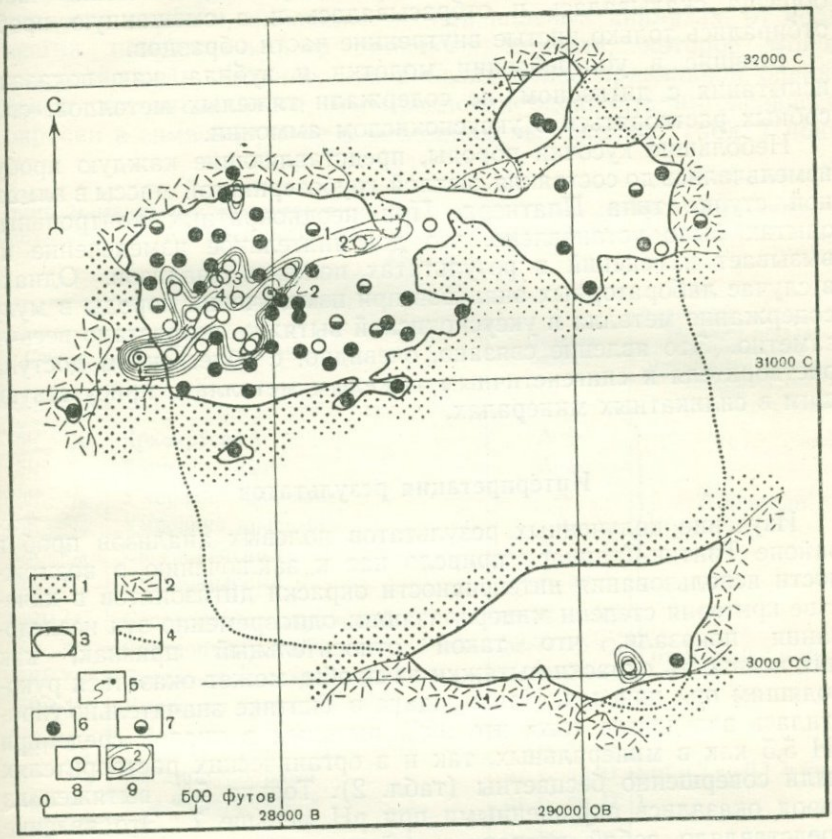
Пробы. Опробование выходов горных пород проводилось по заранее разбитой сетке с некоторыми изменениями, существо которых разъясняется ниже.



Фиг. 3. Карта геохимического опробования измененных пород на площади Грейханд.

1 — пиритизированные паккардские риолиты; *2* — непиритизированные паккардские риолиты; *3* — подземное алмазное бурение на руднике Тинтик-Стандарт; *4* — горизонт 900 шахты Тинтик-Стандарт; *5* — скважины ударного бурения рудника Тинтик-Стандарт; *6* — отрицательные пробы; *7* — следы (*t*) тяжелых металлов; *8* — положительные пробы на тяжелые металлы (тяжелые металлы определены с точностью от 10 до 20 микрограмм на граммов образца); *9* — изолинии 0, 1, 2, 3, 4 соответствуют: очень слабо, слабо, умеренно сильно и сильно.

В случае если отсутствовали коренные выходы пород, места взятия проб переносились на небольшие расстояния. Такие изменения производились особенно часто в зоне предприятия Тинтик-



Фиг. 4. Карта геохимического опробования измененных пород на площади Чиф-Оксид.

1 — гравий и аллювий; *2* — непиритизированные паккардские риолиты; *3* — пиритизированные паккардские риолиты; *4* — скрытый контакт; *5* — скважины ударного бурения в Ньюмонте *6* — отрицательные пробы; *7* — следы (*г*) тяжелых металлов; *8* — положительные пробы на тяжелые металлы (количество тяжелого металла определено с точностью от 10 до 25 микрограммов на грамм образца); *9* — изолинии 0, 1, 2, 3, 4, 5 соответствуют: очень слабо, слабо, умеренно, умеренно сильно, сильно и очень сильно.

Стандарт, где из-за домов, шахт и отвалов не было возможности получить нужные образцы.

Опробованию подвергались только коренные породы, а не наносы. Площади, занятые коренными обнажениями пород, в грубых чертах колеблются от 25 до 10 000 кв. футов. Располо-

жение мест отбора проб, с точностью до нескольких футов, указано на фиг. 1, 3 и 4.

Чтобы получить смешанные пробы, каждое обнажение было опробовано примерно в пяти точках. При этом внешняя часть образца скалывалась и отбрасывалась и в смешанную пробу отбирались только чистые внутренние части образцов.

Бывшие в употреблении молотки и зубила, как показали испытания с дитизоном, не содержали тяжелых металлов, способных растворяться в уксуснокислом аммонии.

Небольшие кусочки породы, представляющие каждую пробу, измельчались до состояния рыхлой грубозернистой массы в алмазной ступке типа Платнера. При неоднократных контрольных опытах было установлено, что дополнительное измельчение не вызывает изменений в результатах полевых анализов. Однако в случае лабораторных анализов при измельчении породы в муку содержание металла в уксуснокислой вытяжке возрастало весьма заметно. Это явление связано, очевидно, с облегчением доступа растворителя к сингенетичным тяжелым металлам, присутствующим в силикатных минералах.

Интерпретация результатов

Изучение полученных результатов полевых анализов проб в районе Тинтик-Стандарт привело нас к заключению о возможности использования интенсивности окраски дитизонатов в качестве критерия степени минерализации; одновременно эти исследования показали, что такой относительный признак, как интенсивность окраски вытяжки из пробы, может оказаться руководящим при поисках. Наша задача в Тинтике значительно упростилась вследствие того, что 99% вытяжек в кислой среде при pH 5,5 как в минеральных, так и в органических растворителях были совершенно бесцветны (табл. 2). Только 5% вытяжек из пород оказались окрашенными при pH меньше 7. Это явление представляло собой поразительный контраст с вытяжками из почв, растений, насекомых и некоторых вод, которые были исследованы в процессе ориентировочного ознакомления с районом; вытяжки из этих материалов, как правило, были интенсивно окрашены при pH как большем, так и меньшем 5,5.

В положительных опытах при pH 2,5, как правило, окраски не наблюдалось, что может служить доказательством практического отсутствия экстрагируемых из пробы меди, мышьяка, серебра, висмута, иридия, трехвалентного таллия, палладия, золота и двухвалентной платины. Присутствие в этих положительных опытах других металлов, кроме цинка и свинца, возможно, но кажется маловероятным. Следует, однако, подчеркнуть, что в данных полевых исследованиях мы устанавливали зависи-

мость интенсивности цвета и минерализации, а не цветовые оттенки, вызванные отдельными специфическими дитизонатами, но старались установить связь между этими двумя показателями.

Несомненно, что существует зависимость характера и интенсивности окраски, наблюдаемой при полевых анализах, от количества присутствующего тяжелого металла, которое можно экстрагировать. Однако, как в целях более правильной оценки, так и для наглядности, мы предпочли оценивать интенсивность окраски в символах, а не в численном выражении. Табл. 1 пока-

Таблица 1

ПРИБЛИЗИТЕЛЬНЫЕ СООТНОШЕНИЯ МЕЖДУ ЦВЕТАМИ ДИТИЗОНАТОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В РАСТВОРЕ ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТОГО УГЛЕРОДА И ПОЛЕВОЙ ОЦЕНКОЙ АНАЛИЗА

(pH водной фазы 8,6)

Символ	Цвет	Полевая оценка	Возможное содержание тяжелого металла (например, Zn), микрограмм на аликвотную часть
5R $^{4}/_{10}$	Яркокрасный	A+	5 и выше
5R $^{3}/_{8}$	Темнокрасный	A+	
5R $^{4}/_{6}$	Умеренно красный	A	
5R $^{5}/_{8}$	Умеренно красный	A	
5R $^{6}/_{6}$	Светлокрасный	от A до B	
5R $^{5}/_{4}$	Светлокрасный	от A до B	
5RP $^{5}/_{4}$	Светлокрасно-пурпурный	от B до C	от 5 до 0,2 и ниже
5P $^{4}/_{2}$	Светлопурпурный	от B до C	
5RP $^{4}/_{2}$	Светлокрасно-пурпурный	от B до C	
5RP $^{4}/_{6}$	Умеренно красно-пурпурный	B	
5RP $^{6}/_{2}$	Бледный красно-пурпурный	от C до D	от 0,2 до 0,1 и ниже
5P $^{6}/_{2}$	Беднопурпурный	от C до D	
5R $^{6}/_{2}$	Красновато-серый	от C до D	
5YR $^{6}/_{1}$	Светлокоричневато-серый [1]	от D до E	от 0,1 до 0,2
5Y $^{6}/_{1}$	Светлооливково-серый [1]	от D до E	
5Y $^{5}/_{2}$	Бледнооливковый [2]	от E до F	
5G $^{6}/_{1}$	Умеренно зеленовато-серый [2]	F	
5G $^{5}/_{2}$	Светлозеленый [3]	0	Почти ничего
5G $^{3}/_{2}$	Темнозеленый [4]	0	
—	Зеленый „цвет реактива“ [5]	0	

1. Цвет определен при pH 8,5; при pH 9^{+} цвет светлорозовато-серый (5R 8/2).
2. Цвет определен при pH 8,5; при pH 9^{+} окраска слабая, очень светлорозовато-серая (5R 9/2).
3. Цвет определен при pH $8{,}5^{+}$; при pH 9^{+} фаза четыреххлористого углерода бесцветна.
4. Цвет определен при pH 8,5.
5. Цвет при pH менее 8,5; цвет не подходит точно под шкалу цветов.

зывает зависимость интенсивности цвета от концентрации цинка при полевой оценке; в лаборатории было определено, что в аналогичных условиях опыта те же соотношения дают те же окраски.

Строго говоря, очень немногие, а может быть, и ни один из цветных стандартов, перечисленных в нашей справочной шкале цветов, не соответствует цветам дитизонатов металлов в растворе четыреххлористого углерода. По необходимости в решение вопроса вошли элементы примерной оценки, интерполяции и приспособления результатов анализов для практических целей. Вследствие этого и по ряду других соображений табл. 1 была составлена с оговоркой служить в качестве рабочей справки (подлежащей уточнению), а не в качестве исчерпывающего руководства при полевой работе.

Использование букв для обозначения интенсивностей цветов в большей степени, чем это обычно думают, отделяет символ от количественного выражения. Несмотря на то, что известен металл, вызывающий окраску, и точное pH раствора, интенсивность окраски, строго говоря, не может быть использована для количественной оценки. Так, например, принимая во внимание молекулярные веса цинка (65,38) и свинца (207,20), становится очевидным, что для того, чтобы интенсивность обоих образованных дитизонатов металлов была одинакова, дитизона, употребляемого при анализе на цинк, должно быть в три раза меньше, чем дитизона при анализе на свинец. Однако употребляемые обозначения цветов могут считаться аналогичными обычным полуколичественным символам, которые употребляются в спектральных анализах, где A + соответствует «очень сильно», A — «сильно», B — «умеренно сильно», C — «умеренно», D — «слабо», E — «очень слабо», F — «следы?», O — «пусто».

Табл. 2 приводится для того, чтобы показать, насколько часто встречаются различные классы положительных результатов анализа, а также распределение по группам тех опытов («глухих»), при которых пустые реактивы дали положительные результаты. Номера проб отражают хронологический порядок, в котором их анализировали, за исключением дополнительного номера свежего риолита. Так как аналитики находились в неведении относительно места взятия проб, а пробы передавались на анализ не по порядку номеров, то заранее предотвращался субъективный подход при производстве анализа.

Полевые анализы, результаты которых помещены в табл. 2, производились в разных случаях разными участниками группы; при этом они использовали одинаковое и разное количество реактивов и анализировали как одинаковые пробы, так и пробы, собранные независимо друг от друга.

Отрицательные результаты полевых анализов, которые попали в группу «О», а также отчасти в группу с интенсивностью

Таблица 2

КЛАССИФИКАЦИЯ ПОЛЕВЫХ АНАЛИЗОВ ПРОБ НА СОДЕРЖАНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ПО СТЕПЕНИ ИНТЕНСИВНОСТИ ОКРАСОК, ПОЛУЧАЕМЫХ ПРИ pH...9

Номера отвечают точкам опробования

Площадь	O (пусто)	F (следы?)	E (очень слабо)	D (слабо)	C (умеренно)	B (умеренно сильно)	A (сильно)	A+ (очень сильно)
Тинтик-Стандарт	3; 4; 5; 8; п; 11; 13; 14; п; 20; 22; 23; 24; п; 26; 27; 32; 33; 35; п	6[2]; 9; 17; п; 19; 25; 34; 36; п	2; 30	15; 16; 18; 31; 10R	4A	6[5]; 10; 12; 28; 29	7[3, 4]	1[1]; 7; 21
Грей-Хаунд	1; 2; 4; 5A[6]; 5B; 7; 8; п; 11; 12; 13; 14; п; 15; 16; 17		6; 7; 10	9; 18		19		
Чиф-Оксид	1; 3; 4; 6; 9; п; 20; 23; 24; 26; 28; п; 29; 30; 33; п; 34; 35; 36; 38; 42; 45; 46; п; 47; 48; 51[2]	2; п; 17; 18; 19; 21; 22; п; 25; 31; 37; 50	5; 8; 16; 43; 44	14; 41; 49	15	7[5]; 11	12; 39[7]; 40	0[3]; 10[5]; 13
Свежий паккардский риолит	87-TL-45[8]	87-TL-45[9]						

п—слепой опыт
1—E при pH 2,5
2—кальцитизация
3—F при pH 2,5
4—Zn и Pb установлены при помощи комплексных реактивов в лаборатории
5—с помощью комплексных реактивов в лаборатории установлен только Zn
6—риолит и монцонит, каждый в отдельности
7—коричневый с красным оттенком только при pH 7,0
8—спектрально определены до 0,004% Pb и 0,01% Zn
9—от E до F цвета получались при анализе очень тонко раздробленного материала

окраски F, уже сами по себе являются значительными для интерпретации полевых результатов исследований. Отрицательные результаты анализов указывают на практическое отсутствие растворимых форм цинка и свинца, а также ряда других тяжелых металлов в вытяжках проб породы, растертой до пудры. С другой стороны, отрицательные результаты, несомненно, не указывают на общее отсутствие этих тяжелых металлов в пробах. Некоторое количество свинца и цинка благодаря их положению в кристаллической решетке породообразующих минералов, как, например, в биотите, недоступно растворяющему действию уксуснокислого аммония в условиях полевого анализа и поэтому не дает окраски с дитизоном. При спектральных анализах эти нерастворимые формы цинка и свинца не отличимы от более растворимых форм, как, например, в случае проб свежего неизмененного паккардского риолита 87-TL-45 и в ряде других проб, изученных впоследствии. Следовательно, как легко заметить, при решении определенных полевых задач такое «фракционирование» металла более полезно, чем определение его валового количества [1].

Положительные полевые опыты с соответствующими интенсивностями окрасок A, B, C и D, расположенными в убывающем порядке в противоположность отрицательным опытам, можно рассматривать как единую группу. Эти положительные результаты анализов определенно указывают на присутствие таких форм тяжелых металлов, которые растворимы в уксуснокислом аммонии и, возможно, содержатся в сульфатах, сульфидах, карбонатах и других рудных минералах, хотя небольшая часть металла может быть извлечена из силикатов раздробленной породы. Поскольку установлено, что не наблюдается никакой зависимости, даже при обжиге проб, между положительными результатами анализов проб и наличием сернистого или валового железа [15], то, по всей вероятности, металлы, вызывающие

[1] Ценность фракционирования, то есть ценность определения того в каких соединениях или формах находится металлическая составляющая в поверхностных рыхлых образованиях или в биосфере, имеет большое научное и практическое значение для геохимических поисков и для геохимии в целом. В русских методах поисков при помощи анализов почв [7, 11, 12, 13] используются только валовые методы. Полагаем, что подобная работа была бы много продуктивнее, если бы при химических анализах почв были исследованы возможности, предоставляемые фракционированием. Небрежное отношение наших исследователей к этому вопросу может привести к неудачам. [Упрек в адрес советских исследователей, впервые предложивших и успешно развивающих металлометрический метод поисков рудных месторождений, несправедлив, так как в советской практике применяются как спектральные, так и колориметрические и другие анализы проб. В ряде случаев спектральные анализы проб успешно позволяют выделять геохимические аномалии. Вместе с тем надлежит отметить, что соотношение результатов спектральных, колориметрических и других анализов проб при геохимических исследованиях требует большого изучения. — *Прим. ред.*].

положительную реакцию, не связаны с пиритом и имеют самостоятельное происхождение. В настоящее время мы предполагаем, что эти металлы обязаны своим происхождением более поздней гидротермальной деятельности, чем пиритовое изменение. Это объяснение находит свое подтверждение в характере распределения проб с положительными результатами анализов относительно рудных тел Тинтик-Стандарт, как это изображено на фиг. 1 и 2.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ НА ИЗУЧЕННЫХ ПЛОЩАДЯХ

Графическая сводка результатов полевых анализов проб, проведенных на трех площадях пиритового изменения, представлена на фиг. 1, 2, 3 и 4. При оценке значения этих карт с изображенными на них местами отбора проб необходимо ясно представлять себе, что каждая точка опробования отвечает сложной пробе, состоящей из многих осколков, взятых в различных частях выхода. Таким образом, чтобы определить число использованных для анализа образцов, количество пунктов опробования следует умножить, по крайней мере, на шесть.

На площади Тинтик-Стандарт, где рудные тела (фиг. 1 и 2) находятся на глубине, достигающей 600 футов, в распределении как положительных, так и отрицательных результатов анализов проб явно существует определенная закономерность. Однако одного геохимического исследования явно недостаточно для того, чтобы указать местоположение рудных тел. В соединении же с геологическим изучением [6], при котором была установлена последовательность в стадиях изменения пород и детализирована структура площади, настоящие исследования, несомненно, имеют существенное значение.

Площадь Грейханд (фиг. 3) по геологическому строению поверхности во многих отношениях сопоставима с площадью Тинтик-Стандарт. На ней, в зоне позднего пиритового изменения, были проведены значительные разведочные работы и бурение. В результате бурения и проходки подземных выработок установлено, что с этими измененными зонами никакие руды замещения не ассоциируются, так как третичные вулканические породы залегают здесь непосредственно на нижнекембрийских тинтикских кварцитах. Наши геохимические исследования существенных признаков тяжелых металлов здесь не обнаружили. Как видно на фиг. 3, некоторые слабые признаки отмечаются лишь в неясно выраженном узком, косом поясе в западной части центральной полосы этой площади. На площади Грейханд за стадией пиритового изменения, очевидно, не последовало заметного оруденения.

Площадь Чиф-Оксид, где по различным причинам считалось вероятным наличие глубокой минерализации, представляет собой

интересный контраст площади Грейханд. Отчетливые скопления проб с положительными результатами анализов (фиг. 4), как мы предполагаем, аналогичны подобным же скоплениям на площади Тинтик-Стандарт. Одна из скважин глубиной около 1100 футов была заложена незадолго до начала данного исследования. Другая скважина была пробурена также до глубины около 1100 футов. Эти скважины, местонахождение которых показано на фиг. 4, расположены на противоположном конце площади, заключающей большинство проб с резко повышенным содержанием металлов. Однако бурение приостановилось до того, как скважина дошла до кембрийской офировой формации, представляющей собой главную продуктивную формацию района. В первой скважине заслуживает внимания наличие выдержанной зоны бедной минерализации цинком наряду с присутствием большого количества гидротермального доломита и некоторого количества пиритизированного джаспероида. Но только дальнейшая разведка на глубину может установить, отражает ли найденная в этом районе «геохимическая аномалия» действительно существующее рудное тело.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные в районе Восточный Тинтик, Юта, геохимические поиски, которые основывались и сопровождались детальным геологическим исследованием, указывают, что опробование определенных типов измененных пород на содержание в них легко растворимой фракции тяжелых металлов является весьма желательным для направления поисков слепых рудных тел. Не приходится сомневаться в том, что чисто геологический подход к проблеме поисков руды может быть с успехом дополнен теми исследованиями, которые описаны в настоящей статье. Кроме чисто промышленного значения, разработанный метод может оказать помощь в разрешении проблемы изменения околорудных пород в связи со стадиями минерализации.

Геологическая служба США,
город Вашингтон.

ЛИТЕРАТУРА

1. Billingsley P., Crane G. W., The Tintic mining district, Excursion 7, *16th International Geological Congress Guide Book 17*, p. 101—124, Government Printing Office, Washington, D. C. (1933).
2. Judd D. B., Kelly K. L., Method of designating colors, *Journ. of Research of Nat. Bur. of Stand.*, 23, p. 355—385 (1939).
3. Kildale M. B., Structure and ore deposits in the Tintic mining district, Utah, Stanford University, 1936.
4. Lindgren W., Loughlin G. F., Geology and ore deposits in the,

Tintic mining district, Utah, *U. S. Geol. Survey Prof. Pap. 107*, p. 91—99 and 154—159 (1919).
5. Lovering T. S., Stoll W. M., Wadsworth A. H., Jr., Wagner H. C., Stringham B. F., Hilpert L. S., Smith J. F., Terrones A., Alternation and structure in the East Tintic district, Utah, *Geol. Soc. Am., Bull. 56*, p. 1178 (1945).
6. Lovering T. S., in collaboration with Stoll W. M., Wadsworth A. H., Jr., Wagner H. C., Stringham B. F., Morris H. T., Hilpert L. S., Smith J. F., Terrones A., Odell J. W., Mapes E., Alteration in the East Tintic district, *Econ. Geol. Mon.* (in press).
7. Малюга Д. П., К геохимии рассеянных никеля и кобальта в биосфере, *Труды Биогеохим. Лаб. АН СССР*, **VIII**, стр. 75—141 (1946).
8. Morgan F. M., Chemical soil diagnosis by the universal soil testing system, *Conn. Agr. Expt. Stat. Bull. 450* (1941).
9. Munsell Book of Color, Hoffman Brothers, Baltimore, Md., Standard and abridged editions (1939).
10. Sandell E. B., Colorimetric analysis of traces of metals, Interscience Publishers, Inc. New York, N. Y., 487 p. (1944).
11. Сауков А. А., Геохимия ртути, *Труды АН СССР*, Мин.-геохим. сер., № 17, стр. 1—129.
12. Сергеев Е. А., Исследование вод как средство поисков залежей полиметаллических месторождений, *Разведка недр*, № 2, стр. 51—55 (1946).
13. Сергеев Е. А., Физико-химический метод поисков рудных залежей, *Материалы по геофизике, ВСЕГЕИ*, Сб. 9—10, стр. 3—54 (1941).
14. Sokoloff V. P., Geochemical reconnaissance in Kokomo-Climax area, Colorado, File report, *U. S. Geol. Survey* (1947).
15. Sokoloff V. P., Lovering T. S., Morris H. T., Diphenyl thiocarbazone colors in relation to heavy metals in ammonium acetate extracts of crushed rock, File report, *U. S. Geol. Survey* (1948).
16. Тихомиров Н. И., Миллер С. Д., О физико-химическом методе поисков молибдена в условиях полупустынного климата Северного прибалхашья, *Разведка недр*, № 2, стр. 34—39 (1946).

Х. АЛЬМОНД и Х. Т. МОРРИС

ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНИКА, ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ПРИ НЕДАВНИХ ИССЛЕДОВАНИЯХ В ОКРУГЕ ТИНТИК, ЮТА [1]

В статье описана полевая техника быстрого извлечения и определения содержания меди, свинца и цинка в измененных породах и применение этой техники при исследованиях в округе Тинтик, Юта. В качестве экстрагирующих растворов пригодны серная кислота и буферный раствор с уксусной кислотой, но из этих двух растворителей предпочтительнее серная кислота.

Данные, полученные при методах частичной экстракции, показывают, что цинк и свинец сконцентрированы в измененных экструзивных породах в 350—500 футах выше горизонтального трубоподобного рудного тела в известняках, где экструзивные породы пересечены трещинной зоной, связанной с крупным доминерализационным секущим сбросом. Подобная концентрация отсутствует в измененных, но небрекчированных изверженных породах над продолжением того же рудного тела на ненарушенном участке.

Кроме того, во многих местах доминерализационные изменения уменьшили первоначальное содержание тяжелых металлов в изверженных породах, и среди нетрещиноватых экструзивных пород гидротермальное выщелачивание привело к образованию отрицательных аномалий, даже несмотря на то, что порода залегает на небольшом расстоянии над рудой.

ВВЕДЕНИЕ

Распределение тяжелых металлов [2] в измененных породах на поверхности над слепыми рудными телами в Восточном Тинтике, Юта, исследовалось в течение 1947 г. Т. С. Ловерингом, В. П. Соколовым и Х. Т. Моррисом [10]. Эти данные получены при анализе проб колориметрическим методом. В результате изучения было установлено, что «концентрации тяжелых металлов, преимущественно цинка с некоторым количеством свинца и реже — меди, были обнаружены в пиритизированном риолите непосредственно над слепым рудным телом по его восстанию и отсутствовали в риолитах, измененных подобным же образом, но подстилаемых пустыми породами».

При этом качественном исследовании Ловеринг, Соколов и Моррис предполагали, что буферный раствор с уксусной кислотой

---

[1] Almond H., Morris H. T., Geochemical techniques as applied in recent investigations in the Tintic district, Utah, *Econ. Geol.*, **46**, No. 6, p. 608—625 (1951).

[2] Термин „тяжелые металлы", применяемый в настоящей статье, относится к металлам, реагирующим с дитизоном.

извлекает из проб породы только часть общего содержания тяжелых металлов, которые могли быть привнесены рудообразующими растворами. Эта извлекаемая часть, вероятно, должна быть мала по сравнению с общим содержанием в породе тяжелых металлов, тем не менее на основании проделанной работы возникла мысль, что положительные данные, полученные при методе частичной экстракции, могут указать путь восхождения рудных растворов.

Количественные геохимические исследования, предпринятые авторами настоящей статьи в течение полевого сезона 1948 г., имели три конечные цели: во-первых, установить количества поддающихся извлечению в раствор меди, цинка и свинца, содержащихся в измененных изверженных породах близ руды; во-вторых, определить, если это возможно, пространственное распределение концентраций тяжелых металлов по отношению к невскрытым рудным телам и, в-третьих, усовершенствовать химические методы. Разработанные химические приемы и результаты, полученные с их помощью, даны в настоящей статье вместе с геологической и геохимической интерпретацией положительных и отрицательных геохимических аномалий, установленных в ходе исследования 1948 г.

ХИМИЧЕСКИЕ ПРИЕМЫ

В качестве экстрагирующих реагентов были использованы серная кислота и буферный раствор уксусная кислота — ацетат аммония. Из них предпочиталась серная кислота по причинам, изложенным ниже. Хотя ни один из этих реагентов не экстрагировал всего количества меди, свинца и цинка из образцов породы, описанный здесь метод частичной экстракции был принят вследствие его простоты и скорости.

Извлечение металлов использованными методами зависит от степени измельчения пробы, от химической формы, в которой находится искомый элемент, и от продолжительности и температуры обработки. Несмотря на эти многочисленные переменные, приемы частичной экстракции дают такие же чувствительные результаты при выявлении обогащенных зон, как и при дорогостоящих и трудоемких лабораторных методах, применяемых для полного определения меди, свинца и цинка (табл. 1).

Рекомендуемые ниже методы определения следов меди, цинка и свинца являются стандартными колориметрическими приемами, измененными для полевых нужд, требующих быстрых анализов. Для оценки содержания тяжелых металлов в аликвотных частях сернокислотного или ацетатного экстракта использован описан-

ный многими авторами органический реактив дитизон (дифенилтиокарбазон). Монография Е. Б. Сэнделла [18] содержит инструкции по употреблению этого реактива.

Дитизон — твердое вещество, легко растворимое в четыреххлористом углероде или в хлороформе. Разбавленные растворы дитизона в четыреххлористом углероде окрашены в зеленый цвет. Раствор дитизона в четыреххлористом углероде при встряхивании с водным раствором некоторых тяжелых металлов образует окрашенные дитизонаты, которые обычно растворяются в органических растворителях. Цвет дитизоната меняется в зависимости от присутствующего металла. Дитизон, растворенный в щелочном растворе, образует дитизонаты щелочных металлов [18]. В присутствии агентов, способствующих образованию комплексов, при регулировании pH содержание тяжелых металлов может быть определено прямо с дитизоном при условии, что другие металлы, с которыми может реагировать дитизон, присутствуют в количествах, незначительно превышающих их обычное содержание. При pH 3 в условиях экстракции металлов из пробы этими реактивами только медь реагирует с дитизоном. При pH от 4,5 до 5,5 с дитизоном в этих растворах реагирует цинк, а присутствие тиосульфата натрия в значительной мере подавляет реакцию других элементов [7].

Свинец лучше всего может быть определен с дитизоном при pH 8,5 в присутствии цианистого калия, образующего комплексные соединения с другими способными к этой реакции металлами.

Определение содержания меди и цинка производится методом «смешанного цвета». По этому методу как непрореагировавший дитизон, так и окрашенный дитизонат металла остаются в фазе четыреххлористого углерода. Оттенок раствора сравнивается с серией эталонов с известным содержанием металлов, приготовленных подобным образом.

Свинец определяется одноцветным методом, причем избыток дитизона экстрагируется разбавленным щелочным раствором, а интенсивность окраски оставшейся в четыреххлористом углероде яркорозовой фазы является мерилом количества присутствующего свинца. Цвет сравнивается визуально с подобным же образом приготовленными яркорозовыми эталонными растворами дитизоната свинца.

Растворы дитизона следует хранить в посуде из стекла пирекс, а запасные растворы держать на холоду. Вся стеклянная посуда должна быть из стекла пирекс, мыть ее нужно царской водкой и несколько раз полоскать дестиллированной водой. Ступки, сита и шпатели не должны содержать в своем составе тяжелых металлов.

Первый вариант. Экстракция серной кислотой и определение содержания металлов

Этот метод считается предпочтительным.

РЕАКТИВЫ

Цианистый калий, 10-процентный. Приготовляется приблизительно насыщенный раствор (50 *г* на 100 *мл* раствора). Для удаления следов свинца раствор взбалтывают последовательно с малыми порциями раствора дитизона в хлороформе, до тех пор пока раствор дитизона остается зеленым. Избыток дитизона отмывается от водного слоя чистым хлороформом, и раствор цианида разбавляется до 10-процентного. (**Предостережение:** этот реактив ядовит, и при его употреблении никогда не следует пользоваться пипетками. Газ, образующийся при взаимодействии кислоты с цианистым калием, смертелен и никаких противоядий не известно.)

Тиосульфат натрия, 50 *г* $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ в 100 *мл* воды взбалтывают с 0,01-процентным раствором дитизона в четыреххлористом углероде (см. ниже). Избыток дитизона удаляют последовательным взбалтыванием с чистым четыреххлористым углеродом.

Серная кислота, 1 н. 28,5 *мл* концентрированной серной кислоты разбавляют до одного литра.

Аммиак, 1 н. 70 *мл* концентрированного аммиака разбавляют до одного литра.

Соляная кислота, 1 н. 180,2 *г* дымящейся кислоты разбавляют до одного литра.

Лимоннокислый аммоний, 10-процентный. Реагирующие металлы удаляются экстракцией последовательными порциями 0,01-процентного раствора дитизона (см. ниже), пока четыреххлористая углеродная фаза остается зеленой. Избыток дитизона удаляют взбалтыванием с четыреххлористым углеродом.

Ацетатный буферный раствор с pH равным около 4,75. Смешиваются равные объемы 2 н. ацетата натрия и 2 н. уксусной кислоты, а реагирующие тяжелые металлы удаляются взбалтыванием с 0,01-процентным раствором дитизона.

Дитизон (дифенилтиокарбазон), 0,01-процентный (вес/объем) в четыреххлористом углероде.

Дитизон, 0,001-процентный. 0,01-процентный дитизон десятикратно разбавляется четыреххлористым углеродом. Готовится ежедневно и содержится в темной бутылке из стекла пирекс.

Тимоловый синий, 0,04-процентный. 0,1 *г* твердого вещества растворяется в 4,3 *мл* 0,05 н. раствора NaOH и разбавляется до 250 *мл*.

ОБОРУДОВАНИЕ

Железная подставка для пробирок необходима, чтобы свести к минимуму удары в процессе кипячения с обратным холодильником. Два железных диска диаметром 20 *см* удерживаются друг над другом на расстоянии около 13 *см* железным прутом, проходящим через центр дисков. Отверстия в верхнем диске должны быть достаточно велики для того, чтобы через них проходили пробирки, отверстия же в нижнем диске должны быть такими, чтобы держать пробирки в фиксированном положении, но не допускать их проваливания.

Искусственный ионообменный водоумягчитель. Струя воды или вода из крана пропускается через деминерализатор со скоростью до 35 литров в час. Чистота вытекающей воды должна часто контролироваться дитизоном. Авторы применяли деминерализатор Барнстэда Бентама.

Железная ступка и пестик удобного размера, не содержащие в своем составе тяжелых металлов, для дробления 10-граммовых проб.

Весы. Удовлетворительна чувствительность 0,01 *г*.

Нагревательная плитка (предпочтительно) или бензиновая горелка.

Сито, 80 меш, шелковое или из другого незагрязняющего материала.

Изделия из стекла пирекс:

Пипетки (набор от 0,1 до 10 *мл*).

27 пробирок 25 × 200 *мм* на 30 и 40 *мл*.

6 мерных цилиндров на 100 *мл* (со стеклянными пробками).

3 делительные воронки (на 125 *мл* со стеклянными пробками).

Подготовка образца. От пробы породы отбирается навеска, измельчается в ступке до прохождения частиц через сито 80 меш; тонкий материал квартуется обычным способом.

Экстрагирование. Один грамм отквартованного материала загружают в пробирку пирекс 25 × 200 *мм*; можно готовить 8 навесок одновременно. В каждую пробирку добавляют 30 *мл* 1 н. серной кислоты и кипятят с обратным холодильником в течение 30 мин. Затем разбавляют до 40 *мл* и вновь кипятят с обратным холодильником в течение 5 мин., после чего охлаждают. Али-

квотные части раствора отбирают непосредственно из жидкости над осадком.

Определение меди. Аликвотную часть 2 *мл* сернокислотного раствора переносят в мерный цилиндр из стекла пирекс емкостью 100 *мл* со стеклянной пробкой. Добавляют две-три капли индикатора тимолового синего, 1 *мл* 10-процентного раствора лимоннокислого аммония и затем 1 н. раствора аммиака до тех пор, пока раствор не начнет желтеть (pH 2,5—3). Если было добавлено слишком много аммиака и яркорозовая окраска исчезла, титруют обратно 1 н. HCl до тех пор, пока яркорозовая окраска не появится вновь. Добавляют 5 *мл* 0,001-процентного свежего раствора дитизона и раствор взбалтывают в течение двух минут. Сложный цвет раствора сравнивается с окраской эталонного раствора меди: 4 γ меди, растворенные в четыреххлористом углероде, дают серый цвет; 5 γ — голубой и 6 γ [1] — пурпуровый. Раствор меньше 4 γ меди не дает определенного изменения цвета, а раствор более 6 γ меди дает яркорозовую окраску. Если первая аликвотная часть экстракта не дает окраску в указанных интервалах цветов, анализ необходимо повторить, взяв соответствующую аликвотную часть.

Определение цинка. Аликвотную часть 1 *мл* сернокислотного экстракта переносят в мерный пирексовый цилиндр емкостью 100 *мл* со стеклянной пробкой. Добавляют 0,5 *мл* 10-процентного раствора лимоннокислого аммония, две-три капли тимолового синего и приливают 1 н. раствор аммиака до тех пор, пока испытуемый раствор не пожелтеет (pH 2,8). Раствор разбавляют примерно до 10 *мл*, к нему добавляют 1 *мл* очищенного раствора ацетата натрия в качестве буфера (pH 4,5—5,5) и 1 *мл* 50-процентного раствора тиосульфата натрия. Затем прибавляют 5 *мл* 0,001-процентного свежего раствора дитизона в четыреххлористом углероде, после чего смесь взбалтывают в течение одной минуты. Содержание цинка в фазе четыреххлористого углерода определяют методом смешанного цвета. Цинк дает следующие цвета: $^1/_2$ γ — сине-зеленый, 1 γ — голубой, 2 γ — пурпурный, 3 γ — фиолетовый, 4 γ или больше — пурпурно-красный. Если получается пурпурно-красная окраска, необходимо применять меньшую аликвотную часть, а если зеленый цвет остается явно неизмененным, то большую аликвотную часть.

Определение свинца. В аликвотную часть 2 *мл* сернокислотного раствора добавляют 5 *мл* 10-процентного лимоннокислого

---

[1] γ — символ, обозначающий микрограмм (миллионную часть грамма). — *Прим. ред.*

аммония, две капли тимолового синего и достаточно аммиака, чтобы раствор стал отчетливо желтым. Затем добавляют 10-процентный цианистый калий до тех пор, пока весь раствор не станет синим (pH около 8,5), 5 *мл* 0,001-процентного свежеприготовленного раствора дитизона в четыреххлористом углероде и осторожно взбалтывают в течение 5 сек. Слой, содержащий дитизонат свинца, переливают в мерный цилиндр на 100 *мл* из стекла пирекс со стеклянной пробкой, куда предварительно вливают 10 *мл* 0,1-процентного раствора цианистого калия. Смесь взбалтывают в течение 3 сек. Избыток дитизона теперь находится в водной фазе, а яркорозовый дитизонат свинца содержится в фазе четыреххлористого углерода. Содержание свинца определяется по эталонам, приготовленным подобным же образом. Чувствительность определения колеблется от одной до трех γ свинца.

Второй вариант. Экстракция буферным раствором уксусная кислота — ацетат аммония и определение содержания металлов

РЕАКТИВЫ

Ледяная уксусная кислота.

Аммиак концентрированный.

Соляная кислота, 1 н.

Цианистый калий, тиосульфат натрия, дитизон, 0,01-процентный и 0,001-процентный, ацетатный буферный раствор, тимоловый синий (см. первый вариант метода).

ОБОРУДОВАНИЕ

Ступка типа Платтнера.

Весы, держатель пробирок, нагревающая плитка, деминерализатор (см. первый вариант метода).

Изделия из стекла пирекс:

6 воронок 60° с длинными трубками, 6 стаканов на 250 *мл*.

Пипетки, делительные воронки, цилиндры (см. первый вариант метода).

Подготовка образца. Пробу породы измельчают в алмазной ступке типа Платтнера до величины частиц, соответствующей 10 меш. Для измельчения может быть использовано и другое оборудование, но если применяются железные ступка и пестик,

то ими нельзя производить истирания, а лишь дробление. Раздробленную породу квартуют и подвергают экстракции.

Экстрагирование. 2 *г* дробленой и отквартованной пробы помещают в пирексовый стакан на 250 *мл*. Добавляют около 25 *мл* воды и 1 *мл* ледяной уксусной кислоты перемешивают в течение 1 мин. Затем прибавляют 1,5 *мл* концентрированного NH_4OH и нагревают до кипения. Раствор фильтруют, а остаток экстрагируют повторно и вновь фильтруют. Конечный остаток дважды промывают горячей водой. Фильтраты объединяют в мерном цилиндре, разбавляют до 100 *мл* и энергично взбалтывают.

Определение меди. 25 *мл* экстракта переносят в мерный цилиндр емкостью 100 *мл*. Добавляют две-три капли тимолового синего и прикапывают 1 н. соляной кислоты до тех пор, пока раствор не начнет желтеть (pH 2,5—3). Затем прибавляют 5 *мл* 0,001-процентного свежеприготовленного дитизона и смесь взбалтывают в течение 2 мин. Содержание меди определяется визуально методом смешанного цвета, как описано выше в первом варианте анализа.

Определение цинка. 10 *мл* экстракта, 2 *мл* ацетатного буферного раствора (pH 4,5—5,5) и 1 *мл* 50-процентного тиосульфата натрия переносят в цилиндр на 100 *мл*. Добавляют 5 *мл* 0,001-процентного дитизона и взбалтывают в течение 1 мин. Сравнение с эталонными растворами методом смешанного цвета производят, как описано выше, в первом варианте анализа.

Определение свинца. 5 *мл* экстракта помещают в 125 *мл* делительную воронку со стеклянной пробкой. Добавляют две-три капли тимолового синего и достаточное количество 10-процентного раствора цианистого калия до чисто синего окрашивания раствора (pH около 8,5). Затем прибавляют 5 *мл* 0,001-процентного раствора дитизона в CCl_4, спокойно помешивая в течение 5 сек. Фазу четыреххлористого углерода переносят в мерный цилиндр на 100 *мл*, содержащий 10 *мл* 0,1-процентного цианистого калия, и встряхивают в течение 3 сек. Содержание свинца определяется, как описано в первом варианте анализа [1].

Обсуждение результатов исследований

Следует отметить некоторые слабости метода ацетатной вытяжки. Ацетатный реактив выщелачивает только часть свинца и

[1] Производство упрощенных химических анализов проб более подробно описано в статье Х. Лэкина, Х. Альмонда и Ф. Уорда, помещенной в настоящем сборнике. — *Прим. ред.*

цинка, содержащихся в пробе, и совершенно не выщелачивает меди. Для того чтобы попытаться достигнуть более полного выщелачивания, грубо истолченный образец был тонко измельчен в железной ступке. Но из этого образца вовсе невозможно было экстрагировать свинец. Р. Э. Стивенс из Геологической службы США в устном сообщении предложил следующее объяснение этого явления: при тонком измельчении некоторое количество железа отщепляется от ступки и засоряет пробу. После добавления уксусной кислоты это железо восстанавливает растворенный свинец до металлического и таким образом удаляет его из раствора.

Идеальным экстрагирующим реактивом был бы тот, который специфически экстрагировал бы относительно более растворимые минералы гидротермального происхождения и не воздействовал бы на более стойкие первичные минералы.

Сравнительные данные результатов двух процессов экстрагирования приводятся в виде анализов проб от свежих до измененных риолитов, непосредственно соприкасающихся со вскрытой жилой на руднике Тинтик, Юта. Результаты анализов, полученные на этих пробах ацетатными и сернокислотными вытяжками, сопоставлены с результатами, полученными при полном определении общего содержания цинка и свинца (табл. 1).

Таблица 1

СРАВНЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗОВ ПРИ ЭКСТРАКЦИИ РАЗЛИЧНЫМИ МЕТОДАМИ ПРОБ КВАРЦЕВОГО МОНЦОНИТА, НЕПОСРЕДСТВЕННО ВМЕЩАЮЩЕГО РУДУ И УДАЛЕННОГО ОТ НЕЕ

(в десятичных долях процента)

Пробы, их положение и номер		Цинк			Свинец		
		ацетатный реактив	серная кислота	общее содержание [1]	ацетатный реактив	серная кислота	общее содержание [1]
Удаленные от руды	1	2	2	32	0,8	8	27
	2	2	5	47	1,5	11	28
	3	13	14	68	2,5	1,5	30
	4	4	1	28	0,5	7	32
Промежуточные	5	2	5	76	2	3	45
	6	3	20	80	1,5	10	80
Непосредственно соприкасающиеся с рудой	7	3	6	144	3	5	110
	8	8	130	200	7	40	225
	9	13	150	340	25	150	225
	10	5	20	140	5	60	340
	11	9	50	270	90	200	750

[1] Пробы разлагали плавиковой и хлорной кислотами; содержание металлов определено по методу Холмса [5].

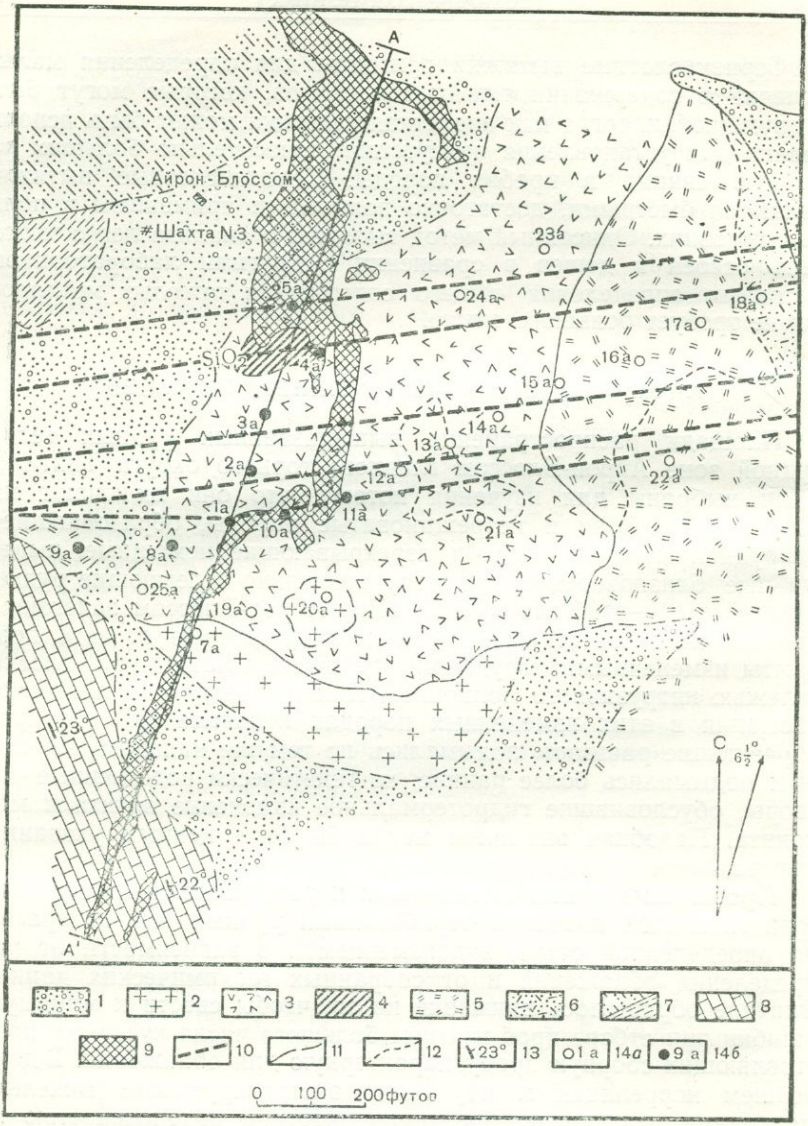
Сернокислотные вытяжки пригодны для определения малых отличий в содержании тяжелых металлов, которые могут быть в двух пробах, тогда как ацетатная вытяжка может быть использована для установления присутствия относительно больших количеств свинца в пробах породы. Сернокислотные вытяжки являются быстрыми, достаточно полными и применимы в полевых условиях. Описанный метод вытяжек и анализа легко может быть освоен и дешев в сравнении с другими лабораторными методами определения общего содержания тяжелых металлов. Он не требует большого опыта.

АНОМАЛИИ, СВЯЗАННЫЕ С МИНЕРАЛИЗАЦИЕЙ

Площади распространения вышеназванных рудных тел в рудной зоне Айрон-Блоссом главного горного округа Тинтик [8] были выбраны для изучения потому, что они включают как трещиноватые, так и нетрещиноватые породы, образовавшиеся до рудной минерализации и перекрывающие немощные, выдержанные, близповерхностные и горизонтально залегающие рудные тела (фиг. 1—4). Тела рудной зоны Айрон-Блоссом залегают в палеозойских известняках и доломитах, которые отчасти перекрыты измененными дорудными третичными латитами и плоской залежью интрузивного монцонита. Положительная геохимическая аномалия в этих измененных породах показала бы, что рудообразующие растворы подымались по тем же каналам, по которым подымались более ранние, но генетически родственные растворы, обусловившие гидротермальное изменение латита и монцонита. Подобная аномалия могла бы быть ценным указанием при разведке слепых рудных тел.

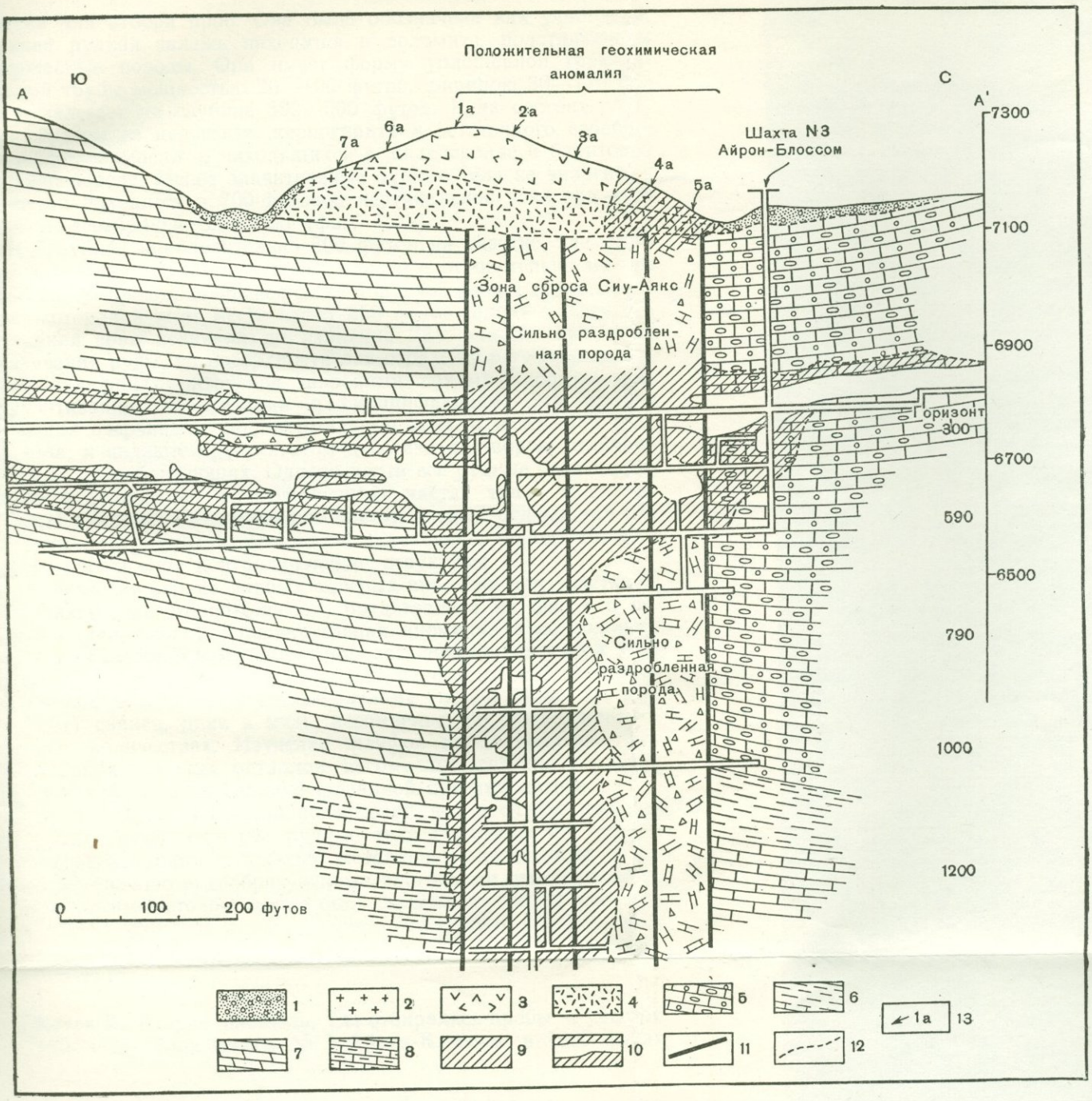
Пробы измененных вмещающих пород, расположенных выше горизонтальной проекции отработанных рудных тел, отбирались по определенной сетке, видоизменяемой в зависимости от распределения обнажений и от собранных геохимических данных. Вначале обращалось внимание на то, чтобы свести к минимуму ошибки при отборе проб взятием большого числа кусочков, представляющих сборную пробу, характерную для обнажения. В дальнейшем корреляция между легко экстрагируемыми тяжелыми металлами и степенью брекчированности и интенсивностью изменения породы стала очевидной. Тогда пробы предпочтительно отбирались из трещиноватого измененного материала, если он имелся. При отборе проб обращалось внимание на то, чтобы избежать их загрязнения посторонними примесями.

Участок А. Площадь измененных кварцевых латитов, латитов и монцонитов, находящаяся в нескольких сотнях футов к югу от шахты № 3 Айрон-Блоссом, была выбрана в качестве первого



Фиг. 1. Схематическая геологическая карта участка *A*.

1 — аллювий; *2* — измененный третичный монцонит (аргиллитизированный и пиритизированный); *3* — измененные третичные туфы и лавы латита (аргиллитизированные, пиритизированные и несколько силицифицированные); *4* — измененные третичные туфы и лавы латита (силицифицированные); *5* — измененный третичный паккардский риолит (хлоритизированный, аргиллитизированный и пиритизированный); *6* — третичные туфы и лавы паккардского риолита; *7* — известняк формаций Пайн-Каньон и Хамбаг (миссисипий); *8* — голубой доломит (ордовик); *9* — горизонтальная проекция горных выработок; *10* — скрытый сброс; *11* — контакт предполагаемый; *12* — контакт постепенный; *13* — простирание и падение напластования; *14* — место отбора пробы для определения содержания тяжелых металлов: *а* — точки для определения натурального фона в неминерализованных породах; *б* — точки с положительными результатами анализа



Фиг. 2. Продольный разрез через рудные тела участка *А*.

1 — аллювий; *2* — измененный третичный монцонит (аргиллитизированный и пиритизированный); *3* — измененные третичные туфы и лавы латитов (аргиллитизированные, пиритизированные и силицифицированные); *4* — измененный третичный паккардский риолит (хлоритизированный, аргиллитизированный и пиритизированный); *5* — известняк Пайн-Каньон (миссисипий); *6* — доломит Гарднер (миссисипий); *7* — голубой доломит (ордовик); *8* — известняк Опохонга (ордовик); *9* — бедная руда, джаспероид и барит, употребляется также в соединении с обозначением другой породы, подвергшейся оруденению; *10* — вертикальная пробекция выработанного пространства; *11* — сброс; *12* — контакт, указанный приблизительно; *13* — место взятия пробы для определения содержания тяжелых металлов.

Зак. 1669.

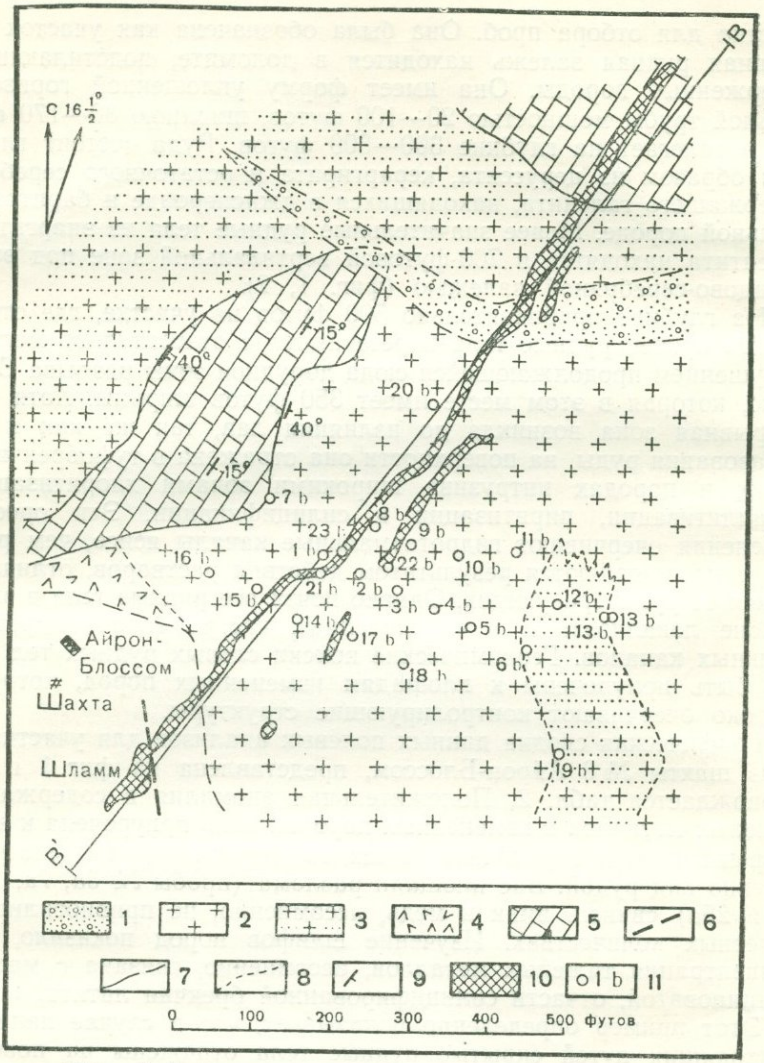
участка для отбора проб. Она была обозначена как участок *A*. Главная рудная залежь находится в доломите, подстилающем изверженные породы. Она имеет форму уплощенной горизонтальной трубы мощностью 20—100 футов, шириною 30—170 футов и залегает на глубине 300—500 футов. Руда состоит главным образом из церуссита, кераргирита и остаточного серебросодержащего галенита, находящихся в джаспероиде и баритовой жильной породе. Менее значительные рудные тела из энаргита и аргентита находятся в 700-футовой вертикальной зоне под этой свинцово-серебряной залежью (фиг. 1, 2).

На глубине приблизительно 500 футов на участке, где отбирались пробы, рудные тела пересекаются с относительно малым нарушением продолжающейся сюда дорудной зоны разрыва Сиу-Аякс, которая в этом месте имеет 350 футов ширины. Хотя эта разрывная зона возникла до излияния лав, так же как и до образования руды, на поверхности она отражена в туфобрекчиях, лавах и породах интрузива широкими зонами хлоритизации, аргиллитизации, пиритизации и силицификации. Эти ореолы изменения очерчивают гидротермальные каналы яснее, чем рудные тела, и являются результатом действия растворов, отличающихся от рудообразующих. Однако почти все рудные тела в этом районе локализованы в ограниченных частях таких гидротермальных каналов. Геохимические поиски слепых рудных тел могут быть приурочены к площадям измененных пород, которые широко очерчивают контролирующие структуры.

Графическая сводка данных полевых анализов для участка *A*, близ шахты № 3 Айрон-Блоссом, представлена на фиг. 1 и сопровождается табл. 2. Положительная аномалия в содержании тяжелых металлов в измененных породах явно приурочена к зоне разрыва и далее ограничена площадью, расположенной непосредственно над рудой. Вне площади разлома (пробы № 6а, 7а, 19а, 20 и 25а) свинец, цинк и медь, несомненно, не привносились в заметных количествах. Изучение шлифов пород показало, что концентрация тяжелых металлов, несомненно, связана с массой трещиноватой, отчасти силицифированной брекчии латита.

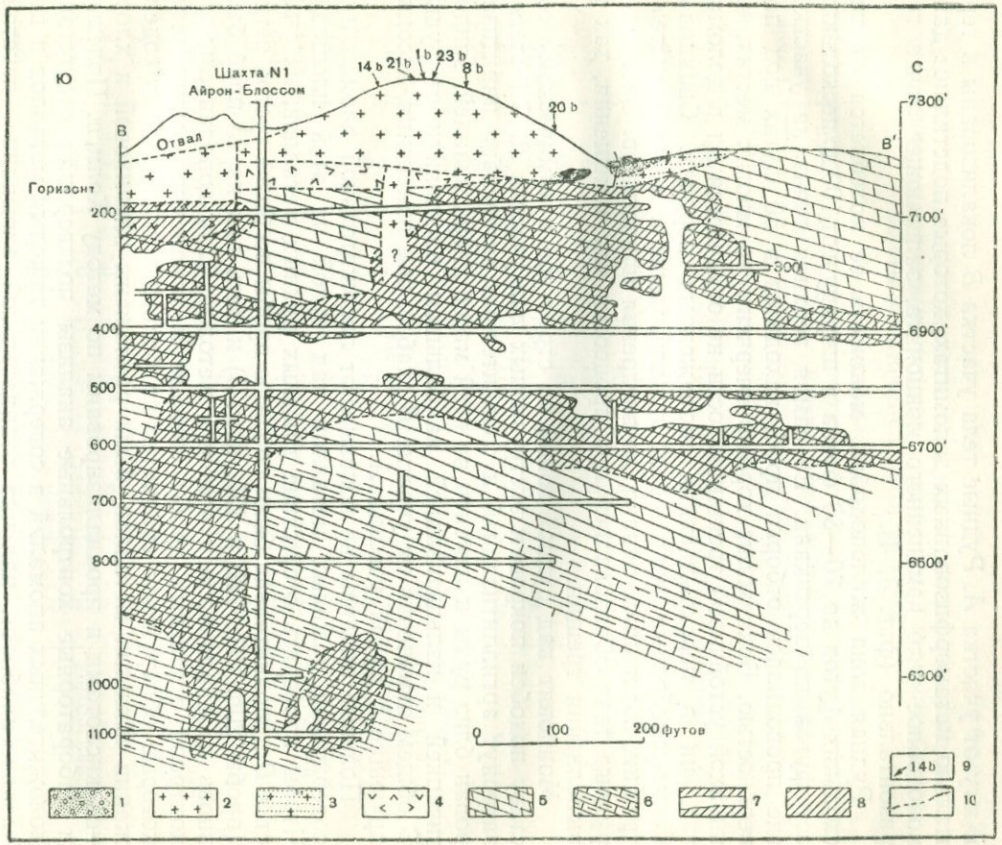
Этот пример определенно показывает, что в случае наличия подходящих путей скрытые рудные тела отражены на поверхности концентрациями тяжелых металлов, привнесенных близкими к истощению рудообразующими растворами, удалявшимися от руды. Этим методом могут быть дешево и быстро произведены поиски руды, и минерализация может быть установлена, если геологические условия сходны с геологическими условиями на участке *A*.

Участок B. Вторая площадь, где отбирались пробы — участок *B*, — находится близ шахты № 1 Айрон-Блоссом, в 1600 футах



Ф и г. 3. Схематическая геологическая карта участка *B*.

1 — аллювий; *2* — измененный третичный монцонит (пиритизированный и слабо аргиллитизированный); *3* — третичный монцонит; *4* — измененный третичный туф латита (= иритизированный и слабо аргиллитизированный); *5* — голубой доломит (ордовик); *6* — сброс; *7* — контакт предполагаемый; *8* — контакт постепенный; *9* — простирание и падение напластования; *10* — горизонтальная проекция горных выработок; *11* — места взятия проб для определения содержания тяжелых металлов.



Ф и г. 4. Продольный разрез через рудные тела участка *B*.

1 — аллювий; *2* — измененный третичный монцонит (пиритизированный и слабо аргиллитизированный); *3* — третичный монцонит; *4* — измененный третичный туф латита (пиритизированный и слабо аргиллитизированный); *5* — звонкий голубой доломит (ордовик); *6* — известняк Опохонга (ордовик); *7* — вертикальная проекция выработанного пространства; *8* — бедная руда, джаспероид и барит, употребляется также совместно с обозначением другой породы, подвергшейся оруденению; *9* — места взятия проб для определения содержания тяжелых металлов; *10* — сброс.

к югу от участка *A*. Рудные тела участка *B* локализованы в термально метаморфизованных доломитах, которые подстилают дайкоподобное тело измененного монцонита, залегающее почти горизонтально (фиг. 3, 4).

Рудная зона жилоподобна, мощность ее колеблется от нескольких футов до 70—80 футов в ширину и от 100 до нескольких сот футов по вертикали. Ее самая верхняя точка на участке, где проводилась отборка проб, находится в 50 футах под поверхностью. Бока жилы хорошо очерчены во многих местах, но никакой устойчивой трещиноватости не отмечается ни в доломитах, ни в перекрывающих изверженных породах. Свинцово-медно-серебряные рудные тела локализованы в неясной системе трещин, возникших, однако, до внедрения монцонитов. Очевидно, рудные тела образовались при процессах как замещения, так и выполнения трещин.

Монцонит над рудной зоной по структуре и химическому составу подобен покровам экструзивных лав участка *A*. Он слегка затронут аргиллитизацией и сравнительно интенсивно пиритизирован близ руды и изменен во всей массе хлоритизацией, эпидотизацией и кальцитизацией на большем расстоянии от руды. В общем изменения на участке *B* слабее, чем изменения, ассоциирующие с рудой участка *A*.

Полевые анализы не показывают положительной аномалии в содержании тяжелых металлов над рудой на этой площади. Чтобы проверить отсутствие тяжелых рудных металлов, на участке *B* дополнительно были собраны пробы по более густой сетке (пробы 20b, 21b, 22b и 23b, фиг. 3) и весь ряд из 23 проб был вновь проанализирован полевым методом. Для дополнительного контроля отдельные пробы свежего и измененного монцонита, которые обнаружили сравнительно большие колебания в содержании тяжелых металлов, были разложены плавиковой и хлорной кислотами и проанализированы по методу Холмса. Полевые и лабораторные контрольные анализы подтвердили отсутствие положительных аномалий в содержании тяжелых металлов и показали, наоборот, наличие отрицательной аномалии — неустойчивое обеднение цинком измененной породы в сравнении с относительно свежим монцонитом на краю минерализованного участка.

Обсуждение. Проблема интерпретации результатов, полученных на участке *B*, сводится к двум вопросам:

1) Почему в этом месте отсутствует геохимическая аномалия в измененных породах над рудой?

2) Какие условия, определяющие отложения руд, являются причиной обеднения цинком измененных пород близ руды?

Чтобы попытаться ответить на оба вопроса, вновь было выполнено сравнительное изучение структуры и петрографии пород

Таблица 2

РЕЗУЛЬТАТЫ АНАЛИЗОВ ВЫТЯЖЕК ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ИЗМЕНЕННЫХ ЭКСТРУЗИВНЫХ КВАРЦЕВЫХ ЛАТИТОВ И ЛАТИТОВ НАД РУДНЫМИ ТЕЛАМИ ШАХТЫ № 3 АЙРОН-БЛОССОМ, УЧАСТОК *A*

(в десятичных долях процента)

Номер пробы [1]	Вытяжки ацетатным реактивом		Вытяжки серной кислотой			Степень изменения пород
	Zn	Pb	Cu	Zn	Pb	
1a	20	50	12	20	400	Интенсивная
2a	20	45	13	16	320	»
3a	13	25	16	16	300	»
4a	8	23	10	6	30	»
5a	37	3	14	20	100	»
6a	3	1	3	8	4	»
7a	2	0	Не опр.	4	0	»
8a	3	2	17	6	60	»
9a	5	0	24	21	60	»
10a	2	2	8	10	20	Умеренная
11a	3	1	32	15	30	Интенсивная
12a	5	3	Не опр.	8	2	Умеренная
13a	9	5	8	2	1	Интенсивная
14a	1	1	8	8	5	»
15a	1	1	5	8	1	Умеренная
16a	3	5	4	8	0	»
17a	1	1	4	6	1	»
18a	1	1	5	18	4	Слабая
19a	1	0	6	8	1	Интенсивная
20a	1	0	10	5	1	Интенсивная [2]
21a	1	0	11	9	2	Умеренная
22a	1	0	4	6	1	»
23a	2	0	9	10	2	Интенсивная
24a	1	0	9	5	0	»
25a	1	0	4	9	1	»

[1] Место взятия проб см. на фиг. 1.
[2] Монцонит.

обоих участков, после чего стало очевидным, что эти два участка существенно отличаются друг от друга. На участке *A* в экструзивных породах, покрывающих рудную зону, развиты доминерализационные трещиноватость и брекчирование. Эти условия отсутствуют на участке *B*, где рудные тела покрыты аналогично измененными, но нетрещиноватыми монцонитами.

Связь положительной геохимической аномалии на участке *A* с трещиноватостью, брекчированностью и изменением ясно

Таблица 3

РЕЗУЛЬТАТЫ АНАЛИЗОВ ВЫТЯЖЕК ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ИЗМЕНЕННОГО ИНТРУЗИВНОГО МОНЦОНИТА НАД РУДНЫМИ ТЕЛАМИ ШАХТЫ № 1 АЙРОН-БЛОССОМ, УЧАСТОК *B*

(в десятитысячных долях процента)

Номер пробы [1]	Вытяжки ацетатным реактивом		Вытяжки серной кислотой			Степень изменения пород
	Zn	Pb	Cu	Zn	Pb	
1b	1	1	18	10	2	Умеренная
2b	1	1	16	4	0	Интенсивная
3b	1	1	8	0	0	»
4b	1	1	18	2	0	»
5b	2	1	150	60	0	Умеренно слабая
6b	1	1	14	70	0	Сравнительно слабая
7b	2	1	12	10	0	Интенсивная
8b	1	2	16	3	1	»
9b	2	2	16	20	0	Умеренная
10b	1	1	16	20	0	»
11b	1	1	16	8	0	»
12b	1	1	18	60	10	Слабая
13b	2	1	8	50	0	»
13b′	2	1	14	4	0	Интенсивная
14b	2	1	8	1	0	»
15b	1	1	16	2	0	»
16b	2	1	8	1	0	»
17b	2	1	14	4	0	»
18b	2	1	8	2	0	»
19b	2	1	16	20	12	Слабая
20b	2	1	70	60	12	Интенсивно умеренная
21b	2	1	12	4	3	Интенсивная
22b	2	1	16	8	0	»
23b	2	1	80	9	1	»
24b	2	1	14	20	20	Слабая

[1] Место взятия проб см. на фиг. 3.

определяется при макроскопическом и микроскопическом изучении измененных пород. Для латитов и риолита участка *A* известны четыре последовательные стадии изменения, предшествовавшие образованию руд. Это изменение было описано Ловерингом и другими [11]. Самая ранняя стадия изменения характеризовалась растворами, привносившими магний и образовывавшими хлорит за счет мафических минералов изверженных пород, а также доломитизировавшими подстилающие известняки. Стадия аргиллитизации, связанная с интрузией монцонита, следовала за стадией

хлоритизации. В течение этой стадии осадочные и изверженные породы были сильно выщелочены кислыми растворами и из составных частей лав образовались глинистые минералы. Действие выщелачивания аргиллитизирующих растворов привело к увеличению общей пористости в изверженных породах от 5 до 40% и в подстилающих доломитах до 50%. После короткого интервала времени эти пористые породы подверглись воздействию водных сульфидных эманаций, которые превратили первоначальный магнетит лав в пирит. Силицифицирующие растворы, следовавшие за аргиллитизировавшими и пиритизировавшими растворами, превратили некоторые участки аргиллитизированных пород в джаспероиды и уменьшили общую пористость, возникшую в стадии аргиллитизации, приблизительно до половины ее максимального объема. Несмотря на это снижение пористости, силицифицированные породы все еще имели заметную пористость, во много раз большую, чем неизмененные породы.

Внутриминерализационные подвижки вдоль сброса Сиу-Аякс приоткрыли пути движения растворов непосредственно перед рудообразованием и брекчировали массы джаспероида, снова увеличив их пористость и проницаемость и подготовив их в качестве места для рудоотложения. В стадию рудообразования рудные минералы отложились в силицифицированных доломитах и известняках из-за их большей пористости, возникшей в результате как брекчирования, так и предшествовавшей аргиллитизации. Нейтрализация кислых растворов доломитом внутри масс джаспероида могла обусловить отложение руды. Протекавшие рядом рудные растворы продвигались далее вверх вдоль сброса и воздействовали на брекчированные и измененные экструзивные породы над главной рудной зоной, отложив там малые количества рудных минералов. Таким путем над нижезалегающей рудой возникла положительная геохимическая аномалия.

Дорудная трещиноватость не проявляется в изверженных породах, перекрывающих рудные тела на участке *B* близ шахты № 1 Айрон-Блоссом, где проводилась отборка проб. Изучение шлифов измененного монцонита с участка *B* показало, что хотя пиритизация и аргиллитизация выражены достаточно интенсивно, но силицификация пород здесь незначительна. Подвижки вдоль сравнительно небольших трещин, которые позднее контролировали размещение руды, очевидно, не затронули монцонит и залегающие под ним туфы латита и лавы, а во время рудоотложения на этом участке отсутствовал хрупкий джаспероид. Вместо этого подвижки произошли в некомпетентной глинистой аргиллитизированной породе, создав непроницаемые зоны, заполненные глинистым материалом. Поэтому измененный монцонит участка *B*, лишенный выдержанных гидротермальных каналов в брекчированных силицифицированных зонах, действовал на

минерализующие растворы как плотина и никаких геохимических ореолов над рудой действительно не образовалось. Вероятно, однако, вследствие диффузии ионов тяжелых металлов в изверженные породы непосредственно над рудовмещающими трещинами мог бы возникнуть такой ореол, но в этом случае этот ореол был бы ограничен узкой зоной по соседству с рудными телами.

ОТРИЦАТЕЛЬНЫЕ АНОМАЛИИ, СВЯЗАННЫЕ С ДОРУДНЫМИ ИЗМЕНЕНИЯМИ

Чтобы подробнее исследовать природу отрицательной цинковой аномалии в измененной породе участка *B*, были дополнительно собраны и проанализированы пробы свежего и умеренно измененного монцонита из стенок жил, которые секут шток монцонита Сильвер-Сити в 1,5—2 милях к юго-западу от участка *B*. Полное содержание меди, цинка и свинца в этих породах было определено лабораторным методом [5, 16] после растворения материала проб смесью плавиковой и хлорной кислот (табл. 4).

Таблица 4

ПОЛНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ПРОБАХ СВЕЖИХ И ИЗМЕНЕННЫХ ПОРОД [1]

(в десятитысячных долях процента)

Номер пробы	Тип изменения	Цинк	Свинец	Медь
12a [2]	Умеренно измененный латит	50	65	15
2a	Аргиллитизированный, пиритизированный латит	20	150	15
13b [3]	Неизмененный монцонит	120	25	20
13b′	Аргиллитизированный, пиритизированный монцонит	30	50	30
10d [4]	Неизмененный монцонит	80	23	25
4d	Аргиллитизированный, пиритизированный монцонит	20	37	30
8sbe [5]	Неизмененный монцонит	120	9	35
2sbe	Аргиллитизированный, пиритизированный монцонит	28	30	35

[1] Анализировано методом Холмса для полного определения содержания меди, свинца и цинка. Метод изменен применением плавиковой и хлорной кислот.
[2] Участок *A*, район шахты № 3 Айрон-Блоссом.
[3] Участок *B*, район шахты № 1 Айрон-Блоссом.
[4] Близ шахты Айрон-Дюк, округ Тинтик, Юта.
[5] Близ шахты Санбим, округ Тинтик, Юта.

Измененная порода содержала заметно меньше цинка и больше свинца, чем неизмененная порода. Медь ведет себя менее определенно, хотя в измененной породе все же отмечается некоторое уменьшение меди. Эти три металла ведут себя аналогично при процессах окисления сульфидных тел, когда цинк нацело, а медь частично выносятся или переотлагаются в присутствии карбонатных минералов. Такие окисленные выходы на поверхности вследствие растворения и выноса некоторых жильных и сравнительно более растворимых рудных минералов бывают обогащены свинцом. В описываемом случае почти полностью окисленный пирит рассеян по слегка аргиллитизированной породе во всех изученных участках. Вероятно, некоторое количество цинка и, может быть, небольшое количество меди вынесены серной кислотой, образованной при окислении этого пирита на поверхности или близ нее.

Петрографическое изучение и определение массы и плотности породы в порошке, сопоставленные с анализами этих и других проб, указывают, однако, что кислота, образующаяся при выветривании пирита, не выщелачивает избирательно породу настолько, чтобы считать этот процесс причиной полного выноса цинка. Нельзя также считать этот процесс причиной присутствия сравнительно большого количества свинца, если его рассматривать как остаточный в выветрелых пиритовых породах.

Петрографическое изучение показало также, что в каждой из исследованных областей измененные породы аргиллитизированы ранними кислыми эманациями и растворами, которые превратили вкрапленники плагиоклаза и биотита главным образом в каолин, галлуазит, серицит и калиевые глинистые минералы.

Ортоклаз [17] противостоял воздействию этих кислых растворов, и поэтому он изменился слабо. Увеличение содержания свинца, отмеченное по анализам проб в табл. 4, могло быть обусловлено действием аргиллитизирующих растворов, двигавшихся от зон более интенсивного изменения, где свинец мог быть растворен, к зонам более слабого изменения или к массам ранее измененных пород, где он мог быть осажден. Неэкстрагируемость привнесенного свинца в условиях полевых анализов проб указывает на то, что свинец мог проникнуть в решетку слюд гидротермального происхождения при их образовании и поэтому он не извлекается так легко, как металл рудной фазы, который, как предполагается, отлагался в трещинах в виде сульфидов, впоследствии окисленных.

Разрушение биотита и магнетита в течение процесса аргиллитизации и пиритизации указывает на то, что существенные количества цинка, которые первоначально находились в этих минералах [1, 17], были вынесены аргиллитизирующими кислыми растворами до формирования и выветривания пирита.

На первичную медь удивительно слабо воздействуют гипогенные или супергенные выщелачивающие растворы. Сингенетическая медь, подобно свинцу, вероятно, не экстрагируется вследствие особой первоначальной формы ее выделения. Она, может быть, присутствует в виде субмикроскопических частиц сульфида [2, 3, 17], включенных в основной массе ортоклаза и кварца [2, 13] — минералов, наиболее устойчивых по отношению к аргиллитизирующим изменениям. Сами по себе медные сульфиды также сравнительно нерастворимы в слабых кислотах, характерных для гидротермальных и супергенных растворов.

Отрицательные аномалии тяжелых металлов в высшей степени знаменательны при геохимической оценке возможного присутствия скрытых минеральных месторождений. Даже при относительно низком содержании цинка в неизмененных породах возможно установление еще меньших его количеств в породах измененных. Перераспределение свинца дорудными аргиллитизующими растворами на участках с низким содержанием цинка может дать повод к ошибочному прогнозу наличия невскрытых свинцовых руд. Однако эта возможность ошибки не должна серьезно приниматься во внимание, если при подготовке проб к анализам используются экстрагирующие реактивы и растворы низкой интенсивности.

Более важное обстоятельство в отношении некоторых аргиллитизированных изверженных пород к геохимическим поискам заключается в том, что даже после слабых деформаций эта плотная порода может послужить экраном для поднимающихся рудоносных растворов и предотвратить образование положительных аномалий тяжелых металлов над слепыми рудными телами. При таких обстоятельствах геохимические поиски будут иметь сомнительную ценность для определения возможного наличия или отсутствия руд под участками аргиллитизированных пород, измененных позднее проникающими растворами, близкими к стадии рудообразования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Положительные геохимические аномалии очерчивают каналы, использованные рудоносными растворами. Когда структурные условия и условия изменения пород благоприятны, эти аномалии могут находиться непосредственно над слепыми рудными телами.

2. Эти аномалии локализованы структурами и зонами изменения, которые контролируют нахождение ассоциированных с ними рудных месторождений. Поэтому геохимические поиски по вмещающим породам служат дополнительным методом определения той части структуры, или зон изменения, которая, вероятно, является рудоносной на глубине.

3. Большая часть первичного цинка может быть выщелочена из изверженных пород кислыми растворами, характерными для процесса аргиллитизации, а меньшее количество его может быть превращено в воднорастворимые сульфаты кислотами, возникающими при выветривании пирита, и растворено метеорными водами.

4. Свинец в растворах, изменяющих породы, менее подвижен, чем цинк, но и он поддается переотложению аргиллитизирующими растворами в незакономерно расположенных зонах, примыкающих к массам сильно измененных пород.

5. Вторичные аномалии тяжелых металлов, связанные с рудными телами на глубине, могут быть удовлетворительно определены при подготовке проб к анализу методами частичного извлечения, использующими серную кислоту в качестве экстрагирующего реактива.

Геологическая служба США,
Белтсвилл, штат Мэриленд и город Вашингтон.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bray J. M., Distribution of minor chemical elements in Tertiary dike rocks of the Front Range, Colorado, *Am. Min.*, **27**, p. 425—440 (1942).
2. Broderick T. M., Hohl C. D., Differentiation in traps and ore deposition, *Econ. Geol.*, **30**, p. 304 (1935).
3. Butler B. S., Burbank W. S., The copper deposits of Michigan, *U. S. Geol. Survey Prof. Paper 144*, p. 46 (1929).
4. Hawkes H. E., Geochemical prospecting for ores — A progress report, *Econ. Geol.*, **44**, p. 706—712 (1949).
5. Holmes R. S., Determination of total copper, zinc, cobalt and lead in soils and soil solutions, *Soil Sci.*, **59**, p. 77—84 (1945).
6. Huff L. C., A sensitive field test for heavy metals in water, *Econ. Geol.*, **43**, p. 675—684 (1948).
7. Lakin H. W., Wtevens R. E., Almond H., Field method for the determination of zinc in soils, *Econ. Geol.*, **44**, p. 296—306 (1949).
8. Lindgren W., Loughlin G. F., Geology and ore deposits of the Tintic mining district, Utah, *U. S. Geol. Survey Prof. Paper 107*, p. 137; 234—245 (1919).
9. Lovering T. S., Huff L. C., Almond H., Dispersion of copper from the San Manuel copper deposit, Pinal County, Arizona, *Econ. Geol.*, **45**, p. 493—514 (1950).
10. Lovering T. S., Sokoloff V. P., Morris H. T., Heavy metals in altered rock over blind ore bodies, East Tintic district, Utah, *Econ. Geol.*, **43**, p. 384—399 (1948).
11. Lovering T. S., in collaboration with Stoll W. M., Wadsworth A. H., Wagner H. V., Stringham B. F., Morriss H. T., Hilpert L., Smith J. F., Terrones A., Bonorino L., F. G., Odell J. W., Mapes E., Alternation in the East Tintic district, Utah, *Econ. Geol. Pub. Co. Mono. 1*, p. 1—64 (1949).
12. Morgan M. F., Chemical soil diagnoses by the Universal Soil Testing System, *Connecticut Agr. Exper. Sta. Bull. 450*, p. 579—626 (1941).
13. Neumann H., On hydrothermal differentiation, *Econ. Geol.*, **43**, p. 77—83 (1948).

14. Reichen L. E., Lakin H. W., Field method for the determination of zinc in plants, *U. S. Geol. Survey Circ. 41* (1949).
15. Robinson W. O., Lakin H. W., Reichen L. E., The zinc content of plants of the Friedensville slime ponds in relation to biogeochemical prospecting, *Econ. Geol.*, **42**, p. 572—582 (1947).
16. Sandell E. B., Determination of copper zinc and lead in silicate rocks, *Ind. and Eng. Chem. Anal. Ed.*, **9**, p. 464—469 (1937).
17. Sandell E. B., Goldich S. S., The rarer metallic constituents of some American igneous rocks, *Journ. Geol.*, **51**, I, p. 99—115, II, 167—189 (1943).
18. Sandell E. B., Colorimetric analyses of traces of metals, p. 72—93, Interscience Publishers, Inc., New York, N. Y. (1944).
19. Warren H. V., Delavault R. E., Biochemical investigation in British Columbia, *Geophysics*, **13**, p. 609—624 (1948).

Х. Т. МОРРИС и Т. С. ЛОВЕРИНГ

ГИПЕРГЕННОЕ И ГИДРОТЕРМАЛЬНОЕ РАССЕЯНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В БОКОВЫХ ПОРОДАХ БЛИЗ РУДНЫХ ТЕЛ В РАЙОНЕ ТИНТИК, ЮТА[1]

Часть I

Т. С. Ловеринг

ПОДВИЖНОСТЬ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ГРУНТОВОЙ ВОДЕ

Результаты предварительных исследований в районе Тинтик, штат Юта, позволили определить относительную дальность миграции рудных металлов во вмещающих влажных карбонатных и кремнистых породах вблизи руды и в грунтовой воде, очень медленно циркулирующей на минерализованных площадях. Анализы выцветов из рудных выработок рудника Тинтик-Стандарт, взятые в соответствующих местах, показали, что в условиях, существующих на протяжении последних 25 лет, свинец не испытал заметного перемещения; золото мигрировало только на несколько дюймов; медь передвинулась самое большее на несколько десятков футов и только в кислых растворах; цинк переместился на сотни футов, но все же на меньшее расстояние, чем некоторое количество серебра. Серебро в зоне окисления способно передвигаться на большие расстояния, но при соприкосновении с сульфидами миграция серебра вскоре прекращается.

Главными химическими факторами, которые влияют на миграцию металлов в гипергенных растворах, являются концентрация ионов водорода (pH) при гидролизе иона металла, растворимость сульфатов металлов и место металла в ряду Шермана в случае, если растворы находятся в контакте с сульфидами на протяжении определенного времени.

ВВЕДЕНИЕ

Большое количество геохимических работ, проделанных во многих странах, включает многочисленные исследования рассеяния металлов в ледниковых отложениях, почвах, грунтовых водах, аллювии и растительности, но исследований вопроса о связи следов тяжелых металлов во вмещающих породах рудных тел с близлежащими рудными телами или слепыми рудными телами очень немного. Все эти исследования первоначально были связаны с геохимическими поисками как методом обнаружения скрытых рудных тел. Однако важно выяснить расстояние, на которое вносятся металлы во вмещающее рудное тело породы, предполагаемый механизм вноса и то значение, которое может иметь форма рассеяния для выяснения генезиса самих рудных тел. Практическое значение изучения следов металлов в открытии руды также может получить более справедливую оценку только после проведения такого рода исследований.

[1] Morris H. T., Lovering T. S., Supergene and hydrothermal dispersion of heavy metals in wall rocks near ore bodies, Tintic District, Utah, *Econ. Geol.*, 47, No. 7, p. 685—716 (1952).

В 1947 г. Геологическая служба США разработала программу геохимических исследований для районов Тинтик и Восточной Тинтик, штат Юта, с тем чтобы получить фундаментальные сведения относительно распределения тяжелых металлов как в неизмененных, так и в измененных породах и относительно их подвижности в гипергенных и гидротермальных растворах. Накопилось весьма существенное количество данных, на основании которых могут быть сделаны определенные заключения и выводы, но, к сожалению, исследования были прерваны до их завершения, вследствие чего работа, необходимая для вполне удовлетворительного решения этих проблем, вероятно, не будет доведена до конца. Однако приводимая ниже информация наряду с достигнутыми экспериментальными выводами кажется своевременной.

Подвижность металлов в кислых рудничных водах за последнее время изучалась многими исследователями, но работ относительно миграции тяжелых металлов через влажные зоны, где циркуляция воды была слабой или вообще отсутствовала, также очень мало. Так как влажность породы лучше, чем наличие водных каналов, объясняет подвижность металлов среди пород низкой проницаемости, то она и была изучена, прежде всего, в предварительных исследованиях, предназначенных для ориентации автора при выборе и интерпретации околорудных площадей, которые следовало изучить в районе Тинтик. Образовавшиеся в выработках рудника Тинтик-Стандарт на протяжении многих лет выцветы и натеки были собраны как в зоне окисления, так и в зоне первичных сульфидов с площадей, находящихся как можно дальше, с тем чтобы определить влияние расстояния, на которое обычно мигрировали элементы от известных источников металлов. Эти коллекции были изучены автором и проанализированы Шемпом, отличным химиком-аналитиком Рудной компании Тинтик-Стандарт. Вторичные минералы были изучены частично макроскопически, в случае обычных минералов, и частично иммерсионным методом под микроскопом; оба метода проверялись неполными анализами, проделанными К. Шемпом.

Анализ выцветов на руднике Тинтик-Стандарт произведен обычными методами исследовательских лабораторий, и их не следует сравнивать с методами анализа следов, которые были использованы при остальной работе и предназначены для определения малых количеств металлов в образцах и выраженных в процентах. Точность мокрых методов при определении свинца и меди достаточна для удовлетворительного определения этих металлов в выцветах; при анализе материала, собранного в старых выработках, точность в пределах нескольких тысячных долей процента была бы бессмысленной. Точность количественного

анализа золота и серебра методом сплавления составляет меньше 0,30 *г* на тонну образца, или около 0,00003%.

Вторая стадия исследований заключалась в сборе образцов и опробовании площади близ трещинных жил и гидротермально измененных монцонитов, которые первоначально были однородны как по составу, в определении содержания в них Cu, Pb и Zn (в процентах), так и в интерпретации полученных результатов. Затем подобные же исследования были проделаны близ мелких рудных тел в доломитах, после чего последовало изучение сульфидного штока, находящегося на глубине около 2600 футов ниже опробованного выхода и много ниже уровня грунтовых вод. Проведенное изучение подвижности различных тяжелых металлов на руднике Тинтик-Стандарт позволило авторам различить форму гипергенного или гипогенного рассеяния металлов на поверхности; эти результаты были проверены небольшим исследованием образцов, отобранных ниже уровня грунтовых вод до окончания данной работы в 1949 г.

ПОДВИЖНОСТЬ МЕТАЛЛОВ В ГРУНТОВОЙ ВОДЕ РУДНИКА ТИНТИК-СТАНДАРТ

Основные соображения. Подвижность любого металла в грунтовой воде или влажной породе является функцией концентрации водородного иона среды, химического характера раствора, химического характера вмещающих пород и скорости движения раствора через породы. В районе рудных тел, в зоне окисления грунтовые воды над их уровнем обычно характеризуются высоким содержанием карбонатов и бикарбонатов и возрастающим с глубиной содержанием кислых сульфатов. Гидроокиси большинства металлов сравнительно малорастворимы, и поэтому pH их гидролиза может иметь наиболее важное значение при определении подвижности металлов.

Концентрация водородного иона в разбавленном водном растворе может колебаться от 10^{-7} (pH 7) как нейтральной точки (чистая вода) до приблизительно 10^{-1} (pH 1) для 0,10 минеральных кислот. pH подобных кислот указанной концентрации может, очевидно, изменяться путем простого разбавления от pH 1 до приблизительно pH 7 (нейтральной). Поэтому разбавление является главным фактором, определяющим растворение или осаждение некоторых соединений металлов в зоне окисления рудных тел. Хорошо известной причиной осаждения в вадозной зоне является изменение pH, вызванное соприкосновением растворов с активными щелочными породами, известняком и доломитом, в то время как эффект разбавления известен гораздо меньше. Величина pH, при которой происходит осаждение путем гидролиза, имеющее место для немногих из наиболее обычных металлических элементов, приведена в табл. 1.

Таблица 1

pH РАСТВОРОВ, ПРИ КОТОРОМ НАЧИНАЕТСЯ ОСАЖДЕНИЕ РАЗЛИЧНЫХ НЕРАСТВОРИМЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТАЛЛОВ И РАСТВОРИМОСТЬ НЕКОТОРЫХ ОБЫЧНЫХ СУЛЬФАТОВ [1]

Металл	pH	Металл	pH	Металл	pH
Гидроокислы					
Mg	10,5	Co	6,8	U (окись)	4,2
Mn (закись)	8,5—8,8	Ni	6,7	Al	4,1
Ag	7,5—8,0	Cd	6,7	Hg (закись)	3,0
Hg (окись)	7,3	Fe (закись)	5,5	Th	3,5
Zn	5,3—6,8	Cu (окись)	5,3	Sn (закись)	2,0
Pb	6,8	Cr (окись)	5,3	Fe (окись)	2,0
Основные карбонаты					
Mg	10,5	Zn	5,3	Al	4,2
Mn (закись)	8,7	Cr	5,3	Th	3,4
Основные силикаты					
Ca	10,1	Mn	7,4	Al	4,1
Mg	9,5	Ag	5,3	Th	3,5
Нормальные или основные фосфаты					
Mg	9,8	Mn (закись)	5,8	Al	3,8
Ca	7,0	Zn	5,7	Th	3,7

Растворимость сульфатов в граммах на 100 грамм H_2O, 25° C

Металл	pH	Металл	pH
$PbSO_4$	0,0042	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	18,47
Ag_2SO_4	0,57	$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	96,5
$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	15,65	$Fe_3(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$	440,0

Бриттон [1] показал, что на pH осаждения гидроокислов металлов обычно влияет, хотя и в малой степени, кислый радикал (табл. 1) и что изменения в концентрации вызывают только небольшие изменения pH, при котором начинается осаждение, и pH, при котором оно заканчивается. Эти колебания обычно меньше, чем одна единица pH. Нужно заметить, однако, что определенные анионы, такие, как фтор, могут образовывать комплексные ионы или молекулы, которые не осаждаются при гидролизе; еще одним фактором, который видоизменяет простой гидролиз, является образование основных солей (как, например, с основными карбонатами или основными сульфатами), которые осаждаются при более низких pH, чем гидроокислы.

Хотя при определении осаждения относительно нерастворимых гидроокислов карбонатов, силикатов и фосфатов металлов весьма важным фактором является pH раствора, некоторые из металлов образуют нерастворимые соединения с определенными анионами в растворах, гораздо более кислых, чем точка осаждения, отмеченная в табл. 1 [2]. Сульфат свинца почти нерастворим в относительно кислых растворах, зато карбонат свинца легко растворим при pH 5 и может далеко мигрировать в растворе органических кислот, если они свободны от сульфатов. Хлориды и сульфиды серебра крайне плохо растворимы, в то время как сульфат серебра или бикарбонат свинца могут оставаться в свободных от хлоридов растворах с относительно высоким pH до тех пор, пока они не соприкасаются с сульфидами. Зная значительную неустойчивость солей золота в присутствии солей железа, можно ожидать, что золото в сульфатных растворах железа будет мигрировать только на очень короткие расстояния. Хотя и ион цинка и двухвалентный ион меди начинают осаждаться при pH 5,3, цинк не осаждается полностью до тех пор, пока pH не достигает 6,8, тогда как ион меди полностью осаждается до того, как раствор достигает pH 5,7; одновалентный ион меди неустойчив в процессе гидролиза и осаждается в закисной форме при гораздо более низком pH. Присутствие некоторых солей железа вызывает немедленное окисление одновалентного иона меди до двухвалентного. Напротив, цинк является устойчивым в кислых растворах в форме сульфатов, хлоридов или бикарбонатов при pH гидролиза 5,3. Соли цинка могут осаждаться благодаря реакции с карбонатами при pH в пределах их гидролиза, но не осаждаются в присутствии сульфидов; вследствие этого цинк всегда должен быть наиболее легко мигрирующим из числа пяти изученных металлов.

pH грунтовой воды, которая поступает в зону окисленной руды, немногим меньше 7 и не уменьшается (не становится более кислой) до тех пор, пока грунтовая вода не придет в соприкосновение с окисляющимися сульфидами, где она начинает

обогащаться растворимыми сульфатами и серной кислотой. В сульфидной обстановке осаждение металлов контролируется главным образом относительной растворимостью сульфидов металлов (ряд Шермана, [2]), но после прохождения через карбонатные или кварцевые местные породы значение относительного pH гидролиза металлов возрастает. В районе развития джаспероидов и кварцитов кислотность грунтовой воды сохраняется на некотором расстоянии от места их соприкосновения с сульфидами, но в доломитовых и известняковых местных породах кислотность скоро нейтрализуется.

Нерастворимость сульфата свинца, быстрое выпадение золота и различные pH гидролиза для разных металлов позволяют считать, что на протяжении пути миграции растворов от окисленного рудного тела в активные вмещающие породы или в зоны, где происходит разбавление растворов, значение pH для них изменяется от низких pH до нейтральной точки и металлы обычно выпадают приблизительно в следующем порядке: вначале всегда выпадают свинец и золото, почти сразу же вслед за ним выпадает закисное железо, затем окисное железо и медь и, наконец, на самых больших расстояниях — цинк и серебро.

Изучение табл. 1 приводит к выводу, что выцветы, содержащие железо в закисной форме, образовались при испарении относительно кислых растворов. Алюминий, который обладает амфотерными свойствами, может мигрировать только при pH раствора меньше 4,1 или больше 9. Сульфат железа кокимбит в красивых выцветах пурпурного или синего цвета обычно располагается вблизи рудных тел, залегающих в кварцитах, но среди доломитов и известняков он не наблюдается. Кокимбит также не был встречен и в пиритизированных сланцах, где его заменяют весьма распространенные здесь почти белого цвета сульфаты алюминия и железа — галотрихит и двугидратный продукт его изменения ссомольнокит. В кварцитах, на значительном расстоянии от рудных тел, наиболее распространены копиапит, сульфат железа яркожелтого цвета, который встречается также в виде налетов на пиритизированных сланцах и окисленных пиритовых рудах и среди известняков и доломитов; копиапит относительно редок, но иногда встречается в этих породах. В противоположность ему сульфат магния, эпсомит, является типичным на стенках выработок в доломите, хотя встречается также и в кварцитах, расположенных ниже рудных тел. Вследствие того, что он способен перемещаться в растворах с высоким содержанием pH, его можно также встретить на большом расстоянии от сульфидной руды. Так как кристаллизация эпсомита из растворов происходит при их концентрации вследствие испарения, то он образуется всюду, где имеет место испарение магнезиального раствора, как на значительном расстоянии

от любого из известных мест окисления пирита, так и вблизи подобного источника сульфатных растворов, особенно на контактах пиритизированных сланцев с доломитами, которые служат источником магния.

Минералы выщелачивания на руднике Тинтик-Стандарт. Воды района окисленных руд рудника Тинтик-Стандарт относятся к типичным кислым сульфатным водам с относительно низким pH, но влага, высачивающаяся из трещин на некотором расстоянии от окисленных руд, имеет pH, приблизительно равное 7 или несколько больше. Большинство изученных образцов было собрано в выработках, в которых не наблюдается высачивания влаги; и только наличие растворимых сульфатов на стенках узких трещин указывает на ее присутствие. Там, где имеется видимая вода, формы, образующиеся при ее испарении, совершенно отличны от пушистых выцветов, которые образуются на поверхности в относительно сухой среде. Соли, откладывающиеся из видимой воды, принимают большей частью форму сталактитов или сталагмитов и местами на стенках выработок образуют чешуйчатые налеты.

Состав сульфатов, образующихся при испарении влаги в подземных выработках рудника Тинтик-Стандарт, показан в табл. 2, а анализы выцветов и сталактитов приведены в табл. 3. Основные соотношения состава пород и вторичных минералов показаны на фигурах 1—4. Как предполагают, перемещение различных металлов, обнаруживаемых в этих солях, подтверждает высказанные выше соображения относительно химизма процесса.

Обсуждение условий образования каждого из различных сульфатов не входит в задачу данной статьи, но дальнейшую разработку этой проблемы можно найти в статье Ловеринга, Морриса и других, озаглавленной «Геология, изменения и рудные месторождения района Восточный Тинтик, Юта», которая должна быть опубликована Геологической службой США. За полными описаниями соотношений фаз и проявлений сульфатов железа и меди читатель может обратиться к другим статьям [3, 5—7, 9].

Золото. Как показано в табл. 3, среди карбонатных пород ни один из образцов выцветов не содержит золота, зато заметные количества его содержатся в некоторых образцах, собранных в сланцах (фиг. 1). Золото было найдено на значительном расстоянии, достигающем 35 футов от своего источника, а наибольшее его содержание обнаружено в халькантите (2,2 *г* на тонну) среди сланцевых пород, в 25 футах ниже рудного тела. Другие золотосодержащие минералы выщелачивания в сланце представлены копиапитом и образцами дегидратированного белого минерала, который, повидимому, был ссомольнокитом. Копиапит и

пизанит представляют собой два минерала выщелачивания, которые несут золото в кварцит, но золотосодержащие образцы ограничены здесь зоной менее чем в 5 футов от источника золота. О сродстве золота с растворами медных сульфатов говорит его присутствие в халькантите и пизаните; наличие золота в копиапите наводит на мысль о существовании кислых растворов сульфата железа, в которых железо сразу же подвергается гидролизу. Пизанит в шахте располагается на горизонте 1450 футов непосредственно под основной массой сульфидной руды. Он был собран вблизи трещины, минерализованной медью и золотом.



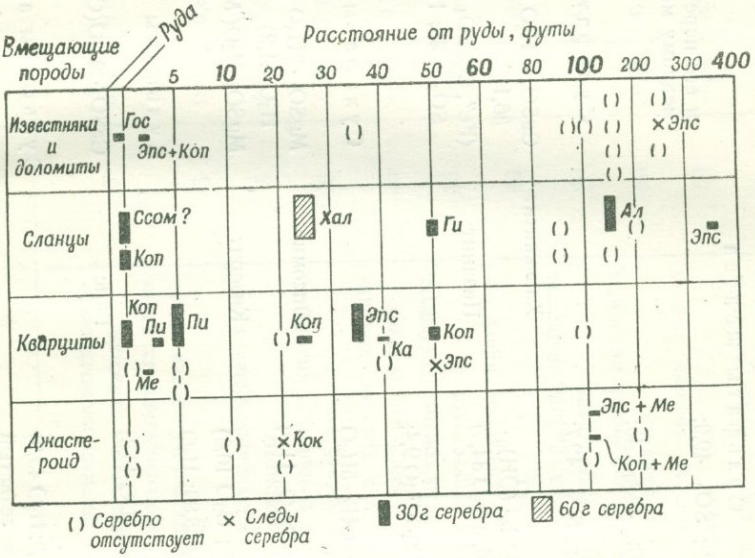
Фиг. 1. Содержание золота в минералах выщелачивания на руднике Тинтик-Стандарт, район Восточный Тинтик, Юта.

Коп — копиапит, $5Fe_2(SO_4)_3 \cdot 2Fe(OH)_3 \cdot 54H_2O$; *Хал* — халькантит; $CuSO_4 \cdot 5H_2O$; *Ссом* — ссомольнокит, $FeO_4 \cdot H_2O$.

Серебро. Серебро распределено спорадически в минералах выщелачивания (фиг. 2). В эпсомите, пустом в отношении других элементов, серебро было обнаружено на значительном расстоянии, достигающем 350 футов, от ближайшего из известных рудопроявлений, то есть на расстоянии, вдвое большем, чем это отмечается для цинка в этом же минерале, хотя цинк является вторым из наиболее подвижных металлов. Самое высокое содержание серебра — 360 *г* на тонну — было определено в халькантите, который отличается также наиболее высоким содержанием золота по сравнению с другими минералами выщелачивания. Однако, как показано в табл. 3, содержание серебра от следов до 70 *г* на тонну является обычным для многих минералов выщелачивания; серебро присутствовало и в образцах с разнообраз-

ным составом минералов выщелачивания. Оно было единственным металлом, найденным в кальците и белом гипсе.

Если считать образцы, собранные на руднике Тинтик-Стандарт, типичными, то дальность миграции серебра в карбонатных породах не превышает нескольких футов. В сланцах, напротив, серебро является обычным компонентом гипергенных сульфатных минералов как поблизости от руды, так и в отдалении от нее. В кварците дальше чем на 50 футов от руды серебро не обнаружено. Отсутствие серебра в образцах, взятых на расстоянии



Фиг. 2. Содержание серебра в минералах выщелачивания на руднике Тинтик-Стандарт.

Ал — алуминан, $Al_2O_3(SO_3)_2$; *Хал* — халькантит, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$; *Коп* — копиапит, $5Fe_2(SO_4)_3 \cdot 2Fe(OH)_3 \times 54H_2O$; *Кок* — кокимбит, $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$; *Эпс* — эпсомит, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$; *Го* — госларит, $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$; *Ги* — гипс, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$; *Ме* — мелантерит, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$; *Пи* — пизанит, $(CuFe)SO_4 \times 7H_2O$; *Ссом* — ссомольнокит, $FeSO_4 \cdot H_2O$.

100 футов от руды, объясняется, видимо, соприкосновением растворов с галенитом и сфалеритом, которые служат прекрасными осадителями и, возможно, встречаются на пути движения растворов от вышележащего рудного тела к медь- и цинксодержащим выцветам, собранным на 100 футов ниже рудного тела.

Медь. Присутствуя далеко не в каждом из собранных образцов, медь, тем не менее, определялась во всех минералах выщелачивания, за исключением гипса и кальцита (фиг. 3 и табл. 3); однако только в халькантите, пизаните и мелантерите содержание меди превышает 1%. В других образцах эпсомита

Таблица 2

РАСТВОРИМЫЕ СУЛЬФАТЫ РУДНИКА ТИНТИК-СТАНДАРТ

Сульфаты железа

Ромбоклаз	$HFe(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ (Fe_2O_3 24,9; SO_3 49,9; H_2O 25,2)
Корнелит	$Fe_2(SO_4)_3 \cdot 7H_2O$ (Fe_2O_3 30,0; SO_3 45; H_2O 25)
Кокимбит	$Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$ (Fe_2O_3 28,5; SO_3 42,7; H_2O 28,8)
Копиапит	$(Mg, Cu, Fe'', Fe''')Fe_4'''(SO_4)_6 \cdot (OH)_2 \cdot 20H_2O$ (Fe_2O_3 29,1; SO_3 36,4; H_2O 34,5)
Билинит	$Fe''Fe'''(SO_4)_4 \cdot 22H_2O$
Ремерит	$Fe''Fe_2'''(SO_4)_4 \cdot 14H_2O$ (Fe_2O_3 20,8; FeO 9,4; SO_3 41,7; H_2O 28,1)
Вольтаит	$(K, Fe'') \cdot (Al, Fe''') \cdot (SO_4)_3 \cdot (OH) \cdot 5H_2O$ (Fe_2O_3 13; FeO 15; H_2O 16)
Галотрихит	$Fe''Al(SO_4)_3 \cdot 22H_2O$ (FeO 7,8; Al_2O_3 11,0; SO_3 34,5; H_2O 46,7)
Ссомольнокит	$FeSO_4 \cdot H_2O$ (FeO 42,3; SO_3 47; H_2O 10,6)
Сидеротил	$FeSO_4 \cdot 4H_2O$ (FeO 32,10; SO_3 35,80; H_2O 32,10)
Мелантерит	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$(FeO 25,9; SO_3 28,8; H_2O 45,8)

Сульфаты цинка

Госларит	$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ (ZnO 28,2; SO_3 27,0; H_2O 43,9) Может содержать железо (железистый госларит) или медь (медистый госларит) и его переходные разности к цинково-медному мелантериту

Сульфаты меди

Халькантит	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (CuO 31,8; SO_3 32,1; H_2O 36,1)
Пизанит	$(Fe'', Cu)\ SO_4\ 7H_2O$(FeO ± 11; CuO ± 15; SO_3 ± 30; H_2O ± 44)

Сульфаты магния

Эпсомит	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$ (MgO 16,3; SO_3 32,5; H_2O 51,2)
Кизерит	$MgSO_4 \cdot H_2O$(MgO 29,0; SO_3 48,0; H_2O 13,0)

Сульфаты кальция

Гипс	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$(CaO 32,5; SO_3 46,6; H_2O 20,9)

Сульфаты алюминия

Алуминан	$Al_2O_3\ (SO_3)_2$ (Al_2O_3 39,9; SO_3 60,1)

5 Зак. 1669

Номер образца (по горизонтам)	Координаты	Минералы	Характеристика вмещающих пород	Расстояние от руды, футы	Au	Ag	Cu	Pb		H_2O
28-14	23, 320B 33, 153C	Кокимбит	Зона пиритизированных сланцев, кварциты, влажная	5	0,00	0,00	0,50	0,00	0,00	22,96
29-14	23, 320B 33, 153C	Копиапит	Зона пиритизированных сланцев, кварциты, слегка влажная	5	0,00	0,00	2,30	0,00	0,70	27,98
30-14	23, 320B 33, 153C	Пизонит	Зона пиритизированных сланцев, кварциты	5	0,02	1,6	13,28	0,00	2,10	31,76
31-7	23, 693B 33, 848C	Халькантит	Узкая трещина, кварциты, влага отсутствует	20	0,00	0,00	15,20	0,00	0,00	17,00
32-8	23, 725B 33, 725C	Копиапит + + мел	Узкая сеть трещин, кварциты (?), влага отсутствует	25	0,00	0,25	0,94	0,00	1,20	21,50
33-8	23, 674B 33, 750C	Эпсомит	Сеть тонких трещин, кварциты, влага отсутствует	35	0,00	1,40	0,05	0,00	0,00	37,46
34-9	23, 642B 33, 607C	Zn, Cu, мел, антерит	Трещина, кварциты, влага отсутствует	40	0,00	0,00	2,34	0,00	3,20	40,81
35-8	23, 740B 33, 718C	Кальцит	Сеть тонких трещин, кварциты, влага отсутствует	40	0,00	0,10	0,00	0,00	0,00	18,66
36-9	23, 642B 33, 607C	Копиапит	Сеть тонких трещин, кварциты, слегка влажные	50	0,00	0,45	0,44	0,00	0,70	26,37
37-9	23, 642B 33, 607C	Эпсомит (?)	Сеть тонких трещин, слегка влажные	50	0,00	Следы	0,15	0,00	0,00	38,84
38-14	23, 235B 33, 245C	Пизанит	Слабо нарушенные кварциты, влажные	100	0,00	0,00	10,36	0,00	3,30	35,83

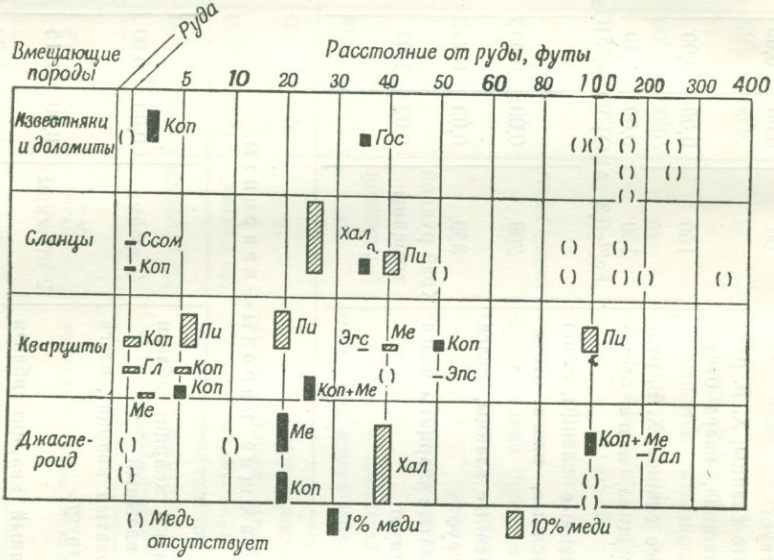
Вмещающие породы — джаспероиды

Номер образца (по горизонтам)	Координаты	Минералы	Характеристика вмещающих пород	Расстояние от руды, футы	Au	Ag	Cu	Pb	Zn	H_2O
39-9	23, 515B 33, 670C	Темный гипс (?)	Сброс, джаспероид + руда, влага отсутствует	Из контакта	0,00	0,00	0,00	0,50	0,40	9,56
40-9	23, 294B 33, 690C	Темный гипс (?)	Сброс, джаспероид + руда, влага отсутствует	Из контакта	0,00	0,00	0,00	7,30	7,20	14,46
41-12	23, 325B 33, 330C	Дегидрированный копиапит	Нарушенный минерализованный джаспероид	10	0,00	0,00	0,00	0,60	4,10	3,41
42-12	23, 158B 33, 310C	Zn, Cu, кокимбит	Нарушенный джаспероид, влага отсутствует	20 (от бедной руды)	0,00	Следы	1,20	0,00	1,40	15,88
43-12	23, 173B 33, 300C	Мел, антерит	Нарушенный джаспероид, слабо влажный	20	0,00	0,00	1,54	0,00	1,00	38,32
14-12	23, 395B 33, 360C	Халькантит	Нарушенный сланец, слабо окремненный, влага отсутствует	25 (ниже руды)	0,08	34,00	28,36	0,00	0,00	23,61
15-8	33, 764B 23, 513C	?	Сеть тонких трещин, сланцы, влага отсутствует	35	0,01	2,60	0,64	0,00	1,50	7,35
16-8	23, 517B 33, 770C	Пизанит	Открытый сброс, слабо окремненный, влага отсутствует	40	0,00	5,00	8,92	0,00	0,00	11,26
17-8	23, 505B 33, 763C	Гипс	Тонкодробленые, измененные сланцы + джаспероид, влага отсутствует	50	0,00	0,65	0,00	0,00	0,00	21,30
18-8	23, 475B 33, 755C	Гипс + эпсомит	Тонкодробленые, измененные сланцы + джаспероид, влага отсутствует	90	0,00	0,00	0,00	0,00	5,80	18,53
19-8	23, 475B 33, 755C	Копиапит	Тонкодробленые, измененные сланцы + джаспероид, влага отсутствует	90	0,00	0,00	0,00	0,00	2,00	10,75
20-8	23, 386B 33, 790C	Эпсомит	Перемятые сланцы, Х. В. рудная трещина, влага отсутствует	150	0,00	0,00	0,00	0,00	5,30	40,32
21-8	23, 388B 33, 790C	Алумиан	Перемятые сланцы, Х. В. рудная трещина, влага отсутствует	150	0,00	1,40	0,00	0,00	0,00	0,39
				Fe''' 0,3; Al_2O_3 29,56; SiO_2 14,8; Fe'', Ca, Mg, 0,00						
22-12	22, 925B 33, 270C	Мел + эпсомит	Раздробленные сланцы, слабо окремненные, влага отсутствует	200	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	26,30
23-12	22, 585B 33, 145C	Эпсомит	Ненарушенные сланцы, влага отсутствует	350	0,00	0,25	0,00	0,00	0,00	25,86
24-9	23, 648B 33, 680C	Копиапит	Трещиноватые кварциты, влага отсутствует	Край рудной трещины	0,02	1,00	3,30	0,40	0,70	22,37

Вмещающие породы — кварциты

25-14	22, 775B 33, 078C	Кремнезем, глина	Нарушенный кварцит вблизи жилы, влажный	2 дюйма	0,00	0,00	2,58	0,00	19,90	5,60
26-9	33, 643B 33, 680C	Zn, Cu, мел, антерит	Трещиноватый кварцит, влага отсутствует	2 от жилы	0,00	0,15	2,30	0,00	4,10	38,00
27-14	22, 688B 33, 035C	Пизантит, эпсомит	Нарушенный кварцит вблизи жилы, влага отсутствует	2	0,00	0,30	15,88	0,00	3,60	13,77

содержание меди составляет приблизительно 0,1 %, все же остальные образцы эпсомита не содержат меди. Способность меди к миграции сильно уменьшается при наличии карбонатных вмещающих пород. Среди известняков и доломитов на расстоянии от руды, большем чем несколько футов, не обнаружено ни одного из минералов выщелачивания меди. Среди сланцев медь отличается умеренной подвижностью; так, образцы халькантита и пизанита были взяты на расстоянии от 25 до 40 футов от



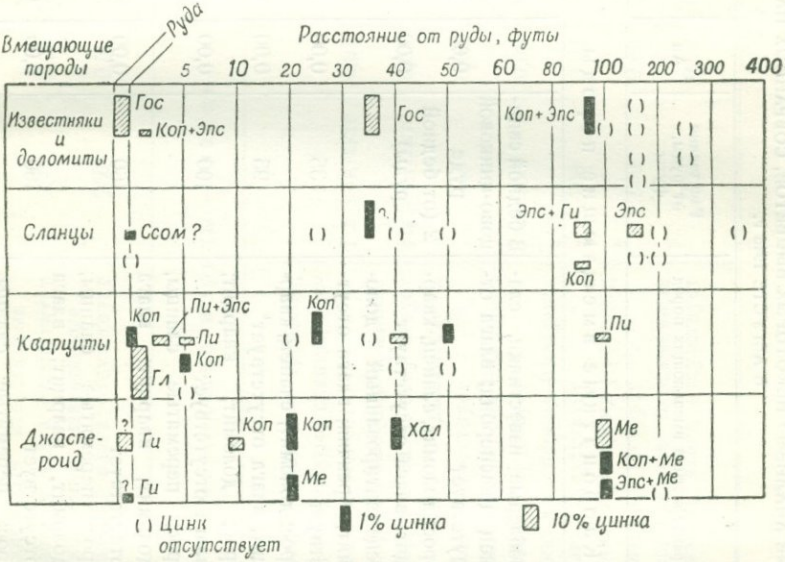
Фиг. 3. Содержание меди в минералах выщелачивания на руднике Тинтик-Стандарт.

Хал — халькантит, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$; *Коп* — копиапит, $5Fe_2(SO_4)_3 \cdot 2Fe(OH)_3 \cdot 54H_2O$; *Кок* — кокимбит, $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$; *Эпс* — эпсомит, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$; *Го* — госларит, $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$; *Гал* — галотрихит, $FeSO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 22H_2O$; *Ме* — мелантерит, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$; *Пи* — пизанит, $(CuFe)SO_4 \cdot 7H_2O$; *Ссом* — ссомольнокит, $FeSO_4 \cdot H_2O$; *Гл* — глина.

ближайшего источника меди в сланцах. На бо́льших расстояниях, однако, ни один из минералов выщелачивания не содержит заметных (определимых) количеств меди. Пройдя большие расстояния в сланце, медьсодержащие растворы, очевидно, теряют медь благодаря адсорбции — процессу, эффективность которого была продемонстрирована Сулливаном [8] около 50 лет назад. Кварциты, не будучи ни активными, ни способными к адсорбции, представляют собой идеальные вмещающие породы, способствующие далекой миграции растворов, содержащих медь. Значительные количества меди найдены в пизаните среди кварцитов на расстоянии, достигающем 100 футов от ближайшего рудного тела, причем почти все образцы минералов выщелачи-

вания, собранные среди кварцитов, содержали заметное количество меди. Единственное исключение составляет отложенный вместе с минералами выщелачивания кальцит, который оказался совершенно пустым.

Свинец. Свинец является наименее подвижным из пяти изученных металлов, но при некоторых условиях он способен перемещаться на короткие расстояния. Те немногие образцы минералов выщелачивания, которые содержали свинец, находились почти на контакте со свинцовыми рудами, и возможно, что



Фиг. 4. Содержание цинка в минералах выщелачивания на руднике Тинтик-Стандарт.

Хал — халькантит, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$; *Коп* — копиапит, $5Fe_2(SO_4)_3 \cdot 2Fe(OH)_3 \cdot 54H_2O$; *Кок* — кокимбит, $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$; *Эпс* — эпсомит, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$; *Гос* — госларит, $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$; *Ги* — гипс, $CaSO_4 \times 2H_2O$; *Ме* — мелантерит, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$; *Пи* — пизанит, $(CuFe)SO_4 \cdot 7H_2O$; *Ссом* — ссомольнокит, $FeSO_4 \cdot H_2O$.

образцы 39-9 и 40-9 действительно загрязнены окисленной рудой, окружающей черные железисто-гипсовые выцветы. Копиапит из образца 24-9 (табл. 3), который содержал 0,4% Pb, был взят из стенки жилы в кварците и, вероятно, был свободен от примеси первичных или окисленных минералов свинца. Отсутствие свинца в минералах выщелачивания, удаленных от контакта со свинцовой рудой, вполне объясняется относительной нерастворимостью его солей; в редких случаях, когда проявляется подвижность свинца, она может отражать слабую растворимость его в концентрированной серной кислоте или зависеть от миграции

Таблица 3

МЕСТОНАХОЖДЕНИЕ И ЧАСТИЧНЫЕ АНАЛИЗЫ [1] НЕКОТОРЫХ ВЫЦВЕТОВ, СОБРАННЫХ НА РУДНИКЕ ТИНТИК-СТАНДАРТ В АВГУСТЕ 1946 г.

Номер образца (по горизонтам)	Координаты [2]	Минералы	Характеристика вмещающих пород	Расстояние от руды, футы	Au	Ag	Cu	Pb	Zn	H_2O
Карбонатные вмещающие породы										
1-12	23, 475B 33, 145C	Госларит	Дробленые известняки, сланец джаспероид; влага отсутствует	В бедной свинцово-цинковой руде	0,00	0,30	0,00	0,00	14,90	21,77
2-9	23, 644B 33, 681C	Госларит, эпсомит	Сброс; доломит, сланец, кварцит; влага отсутствует	2 (от бедной руды)	0,00	0,25	1,20	0,00	2,60	26,42
3-7	23, 635B 33, 874C	Госларит, гипс	Несцементированный доломит, брекчия; влага отсутствует	35	0,00	0,00	0,54	0,00	15,50	20,54
4-9	23, 600B 32, 630C	Копиапит, гипс	Сброс; доломит, сланец, кварцит; влага отсутствует	95	0,00	0,00	0,00	0,00	1,30	24,74
5-9	23, 600B 32, 630C	Ссомольнокит	Сброс; доломит, кварцит; влага отсутствует	100	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	5,61
6-8	23, 420B 33, 780C	Эпсомит	Сброс; перемятые сланцы, доломит, кварцит; влага отсутствует	160	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	37,83
7-8	23, 420B 33, 778C	Смешанные сульфаты, особенно гипс	Сброс; перемятые сланцы, доломит, кварцит; влага отсутствует	160	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	29,56
8-8	23, 420B 33, 774C	Эпсомит	Сброс; перемятые сланцы, доломит, кварцит; влага отсутствует	160	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	31,13
9-8	23, 035B 34, 445C	Гипс	Сброшенные известковые сланцы + известняк; влага отсутствует	160	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	3,41
10-8	22, 965B 34, 460C	Эпсомит	Сброшенные известковые сланцы; влага отсутствует	250	0,00	Следы	0,00	0,00	0,00	34,15
11-8	22, 965B 34, 460C	Гипс	Сброшенные известковые сланцы; влага отсутствует	250	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	6,64
Вмещающие породы — сланцы										
12-2	22, 540B 33, 260C	Ссомольнокит (?)	Минерализованные трещины, трещиноватые сланцы; влага отсутствует	На контакте	0,01	1,20	0,12	0,00	0,40	7,55
13-12	22, 540B 33, 260C	Копиапит	Ненарушенные (окремненные) породы; влага отсутствует	На контакте	0,01	0,70	0,15	0,00	0,00	17,34
44-12	23, 463B 33, 165C	Халькантит	По сбросу в джаспероиде; влага отсутствует	40	0,00	0,00	30,8	0,00	1,20	25,76
45-12	23, 330B 32, 995C	Копиапит + мел	Сброс; джаспероид + кварцит; влага отсутствует	100	0,00	0,15	0,94	0,00	0,90	21,88
46-12	23, 360B 33, 028C	Эпсомит + мел, антерит	Сброс; джаспероид + кварцит; влага отсутствует	100	0,00	0,10	0,00	0,00	0,80	23,31
47-12	23, 360B 33, 028C	Сталактит, мел, антерит	Сброс; джаспероид + кварцит; влага отсутствует	100	0,00	0,00	0,00	0,00	10,10	18,88
48-12	39, 940B 33, 270C	Галотрихит (?)	Трещиноватые окремненные сланцы; влага отсутствует	200	0,00	0,00	0,05	0,00	0,00	19,23

[1] Анализы и экспериментальные данные Е. Шемпа.

[2] Координационная сетка рудника Тинтик-Стандарт.

коллоидного материала, который освобождается во время растворения исходного материала.

Цинк. Как показано в табл. 3 и на фиг. 4, цинк содержится в каждом образце мелантерита, составляя от 0,7 до 10% этого сульфата железа. Он присутствует также в образцах пизанита и халькантита в количествах, близких к его содержанию в мелантерите. Наивысшее содержание цинка наблюдалось, конечно, в госларитах. В некоторых образцах эпсомита, который образует изоморфные смеси с госларитом, собранных на расстоянии 150 футов от руды, содержание цинка достигает 5,3%. Образцы же эпсомита, взятые на более значительных расстояниях от руды, не содержали цинка. Количество цинка в копиапите и кокимбите может достигать 2%, но он присутствует не во всех образцах этих минералов.

В карбонатных породах цинк мигрирует дальше любого из прочих металлов, но в минералах выщелачивания среди доломитов, на расстоянии более 100 футов от ближайшего рудного тела, цинк полностью отсутствовал. В сланцах незначительное количество цинка обнаружено на расстоянии 150 футов от ближайшей рудной залежи, но в образце эпсомита, взятом на расстоянии 350 футов от известной рудной залежи и содержащем серебро, цинк отсутствовал. В кварцитовых вмещающих породах цинк обнаружен в большинстве выцветов, собранных на значительном расстоянии от руды.

ВЫВОДЫ

Очевидно, что из пяти изученных металлов — золота, серебра, меди, свинца и цинка — наименее подвижен свинец, а наиболее — цинк. Единственным металлом, найденным среди карбонатных пород на расстоянии более 50 футов от руды, был цинк, но на расстоянии 100 футов и больше он также не обнаружен.

В зоне окисления пиритизированных сланцев все металлы, за исключением свинца, обладают подвижностью, но при этом золото способно перемещаться только в окислительных условиях в сильно кислых растворах. Серебро и цинк среди пиритизированных сланцев мигрируют легко, причем серебро мигрирует дальше, чем цинк. Расстояния, на которые могут перемещаться эти металлы в сланцах, могут достигать нескольких сот футов. Дальность миграции меди даже приблизительно не достигает дальности миграции цинка или серебра, и при прохождении через аргиллитовые породы медь может быть задержана адсорбцией. В кварцитах и медь, и серебро, и цинк относительно подвижны и можно предполагать, что они будут одинаково подвижны в любых других неактивных породах.

Совершенно очевидно, что гипергенные растворы способны к переносу свинца и золота в гораздо меньшей степени, чем к переносу любого из трех других изученных металлов. Они наиболее пригодны для определения формы первичного рассеяния металлов в выветрелых породах, если загрязнение остаточных почв исключено. В породах, содержащих карбонатные или глинистые минералы, медь может служить лучшим указателем первичного рассеивания минералов, чем цинк. При определении формы первичного рассеяния в кварцитах и прочих неактивных породах как медь, так и цинк одинаково ненадежны.

Серебро практически отсутствует в выцветах, собранных в карбонатных породах на расстоянии более 2 футов от руды, и может поэтому служить совершенно надежным указателем формы первичного рассеяния в известняках и доломитах. В сланцах и кварцитах, однако, серебро настолько подвижно, что становится непригодным в качестве указателя формы первичного рассеяния, что и было выяснено при геохимических исследованиях, описанных в следующей главе.

При надлежащем учете различных факторов, которые влияют на миграцию металлов, становится возможным определить приближение к рудным телам с помощью анализов выцветов в горных выработках. Наиболее подходящими минералами при этом служат копиапит, ряд эпсомит — госларит, халькантит и ряд мелантерит — пизанит.

Часть II

Х. Т. Моррис

ФОРМА ПЕРВИЧНОГО РАССЕЯНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В КАРБОНАТНЫХ ВМЕЩАЮЩИХ ПОРОДАХ И КВАРЦЕВЫХ МОНЦОНИТАХ

В районе Тинтик был определен первичный градиент рассеяния свинца, меди и цинка, местами слабо измененный гипергенными растворами. Определения произведены среди гидротермально измененных боковых пород золото- и серебросодержащих свинцово-цинково-медных жил, залегающих в монцоните и вблизи свинцово-цинковых рудных тел замещения в доломите.

Повидимому, содержание металла в породах близ руды уменьшается в логарифмической прогрессии, и построенные кривые позволяют думать, что здесь происходила диффузия; осаждение во вмещающих породах на коротком расстоянии от руды должно сопровождаться понижением концентрации ионов металла в рудоносных растворах, которые, в свою очередь, стремились сохранить первоначальный градиент концентрации. Кривые указывают на близость источника оруденения.

Для цинка найдены доказательства гипергенного выщелачивания и осаждения в боковых породах близ рудных тел в зоне окисления, расположенной выше уровня грунтовых вод; свинец же в поверхностных условиях, очевидно, неподвижен и отражает форму первичного рассеяния. Медь, повидимому, относительно стабильна в карбонатных условиях, но в гидротермально измененных монцонитах местами мигрирует.

В зоне окисления форма рассеяния свинца, а местами также цинка и меди подобна форме рассеяния, наблюдаемой вблизи первичных сульфидных рудных тел, находящихся на глубине 700 футов ниже уровня грунтовых вод и на глубине 2600 футов ниже поверхности земли.

ВВЕДЕНИЕ

Исследование формы первичного рассеяния рудообразующих тяжелых металлов в кварцевых монцонитах и доломитах, которые служат вмещающими породами окисленных и неокисленных рудных тел, с 1947 г. проводилось как часть большой программы геохимических исследований Геологической службой США в районах Тинтик и Западный Тинтик, Юта. Целью исследования служило определение того расстояния, на которое медь, свинец и цинк проникают во вмещающие породы рудных штоков, а также определение образующейся при этом формы концентрации металлов. Первоначально работа была рассчитана на исследование и дальнейшее развитие методов геохимических поисков. Однако полученные результаты позволили сделать ряд новых для авторов выводов относительно характера рудообразующих растворов.

Пробы брались из пустых неизмененных пород в направлении от контакта с рудным телом во вмещающие породы, вкрест простирания рудных тел. По мере возможности наборы из проб отбирались из одного пласта или из однородного литологического горизонта. При этом все усилия направлялись к тому, чтобы собранный материал был чистым, но все же не исключена возможность, что форма первичного рассеяния металлов изменена при гипергенном выщелачивании или гипергенном отложении вторичных минералов. Однако возможно, что ореол рассеяния ниже уровня грунтовых вод во вмещающих породах близ неокисленных рудных тел отражает первичное рассеяние тяжелых металлов, неизмененное вторичным процессом выщелачивания или обогащения.

Ореол рассеяния рудообразующих тяжелых металлов весьма хорошо отвечает теоретически рассчитанной кривой рассеивания для этих же металлов и позволяет сделать вывод о близости источника оруденения.

Хотя расстояние, на которое мигрировали металлы в ненарушенных вмещающих породах, неопределимо мало, все же при поисках и разведке в ряде случаев кажется возможным применять эти геохимические исследования.

МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Ниже мы приводим только краткий очерк методов анализа, которые были использованы в настоящем исследовании. Более пол-

ное описание производства анализов следов металлов читатель найдет в геологических журналах и журналах прикладной химии последних лет, где этому вопросу посвящены подробные статьи [1].

Опробование. Из вмещающих пород на пробы отбирались только чистые внутренние части больших кусков. Опробование велось через тщательно измеренные расстояния от края забоя или от выхода руды. Каждая проба измельчалась в железной ступке до тех пор, пока весь материал не просеивался через шелковое сито 80 меш. При этом постоянно соблюдалась крайняя осторожность, чтобы избежать загрязнения образцов посторонним материалом или нечистым оборудованием.

Полевые опыты. Применяемые в настоящем исследовании лабораторные и полевые методы анализа проб находятся в полном соответствии с методикой работ, описанной Сенделом, Холмсом, Альмондом и Моррисом и другими [10, 14, 19]. При полевых исследованиях от 2 до 5 *г* измельченной породы обрабатывалось в избытке кипящей 1 н. соляной кислоты в течение одного часа в колбе из стекла пирекс. Растворам давали остыть и аликвотные части отбирались непосредственно из пересыщенной жидкости.

На растворенные в кислоте тяжелые металлы действовали дитизоном, и их количества определялись колориметрическим методом путем визуального сравнения окрашенных дитизонатов со стандартными растворами. Чтобы воспрепятствовать наложению эффекта от реакции с другими реагирующими металлами, были использованы комплексные реактивы. Количество извлеченных из породы тяжелых металлов пересчитывалось на количество частей металла, приходящегося на миллион частей породы.

Лабораторные методы. В тщательно проверенных лабораторных условиях было определено валовое содержание тяжелых металлов в контрольных пробах и в пробах измененных кварцевых монцонитов, служащих вмещающими породами жилы Свансн. Процесс лабораторного исследования заключался в следующем.

Тонко растертый порошок пробы разлагался в смеси плавиковой и хлорной кислоты, нагревался и выпаривался досуха. Тяжелые металлы, находившиеся в остатке, переводились в раствор соляной кислотой. Их определение велось методом окрашенных дитизонатов в присутствии комплексных реактивов. До того как приступить к определению свинца, цинк удаляли. Определение непрозрачности специфических одноцветных дитизонатов и смешанных цветов дитизоната с непрореагировавшим раствором дитизона велось с помощью фотометра и путем сравнения со стандартами. Чтобы избежать ошибки, связанной с возмож-

[1] См., например, статью Х. Лэкина, Х. Альмонда и Ф. Уорда, помещенную в настоящем сборнике. — *Прим. ред.*

ным загрязнением нечистыми реактивами или оборудованием, параллельно с испытанием образцов ставились слепые опыты.

Лабораторные исследования показывают, что количество тяжелых металлов, извлеченных из измененных изверженных пород при полевых методах работы, изменяется в зависимости от количества присутствующих в породе тяжелых металлов и в среднем достигает 40% от валового содержания металла в пробе.

Так как образцы доломита почти полностью разлагаются при кипячении с 1 н. соляной кислотой, то плавиковая и хлорная кислоты не использовались.

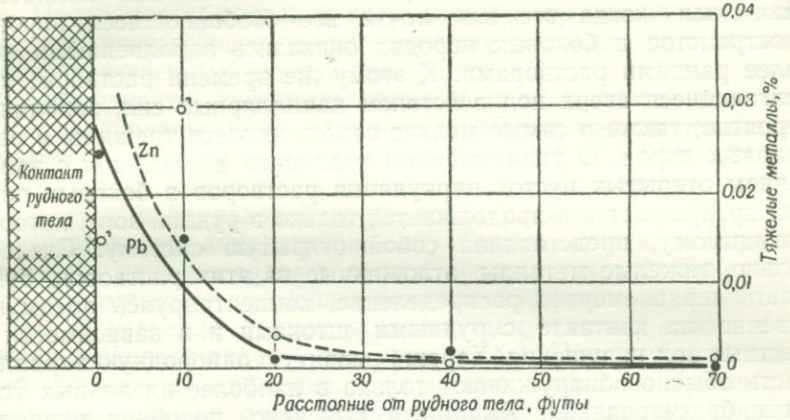
ПРЕДЫДУЩИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Предшествующие настоящему исследованию изучения содержания тяжелых металлов в боковых породах рудных тел были проведены многими исследователями, особенно в период между 1880 и 1900 гг.; эти исследования частично были использованы в качестве доказательства латераль-секреционной теории рудообразования сторонниками этой теории. В одном из своих наиболее ранних исследований Зандбергер [20] открыл следы тяжелых металлов в боковых породах рудных штоков в ряде рудных районов Центральной Европы. Это и привело его к выдвижению известной латераль-секреционной теории рудообразования. Однако Пошепный [17] выдвинул доказательства, которые опровергли теорию Зандбергера, и еще в 1893 г. установил, что «незначительная примесь металлов, определенная в породах по методу Зандбергера, в действительности имеет своим источником рудное месторождение и, таким образом, является не сингенетичной, а эпигенетичной». Однако если работа Пошепного по распределению тяжелых металлов во вмещающих породах близ рудных тел и являлась оригинальным научным исследованием, то была все же явно недостаточной.

В Соединенных Штатах во время своих исследований в рудном районе Юрика, Невада, Кэртис [11] открыл определимые количества привнесенного серебра в нарушенных и измененных известняках, являющихся вмещающими породами рудных тел замещения. Серебро было обнаружено на расстоянии от 75 до 80 футов по нормали от рудных штоков, сложенных рудами с высоким содержанием серебра. Содержание серебра, повидимому, падает по относительно пологой кривой примерно от 0,0015% в стенках рудных тел до 0,0008% в 30 футах от руды и до фонового количества, достигающего примерно 0,0005% в неизмененных известняках на расстоянии 100 футов от руды.

Исследование, почти идентичное исследованию, приведенному в настоящей статье, было проведено Финлейсоном [12] в 1910 г. в Англии, на руднике компании Вилли-Монтан в Нэнси. Породы

были опробованы через правильные интервалы вкрест простирания свинцово-цинково-серебряной жилы вдоль однородной пачки пород «Большого Известняка». Результаты анализов Финлэйсона, которые представлены на фиг. 5, поразительно сходны с результатами, полученными во время настоящего исследования.



Фиг. 5. Форма кривой рассеяния тяжелых металлов на руднике Вилли Монтан, Нэнси, Англия.

Серия Грейт-Лайметоун, стандартные анализы (по Финлейсону, [12]).

Анализы при этих ранних исследованиях производились стандартными методами анализа больших проб. Только с развитием новых ускоренных методов анализа следов металлов стало возможным производить достаточное количество исследований, позволяющих расширить поисковые работы, применяя оборудование, которое может быть взято в поле. Это избавило от необходимости посылать в центральные стационарные лаборатории большое количество проб.

РАЗМЕЩЕНИЕ СЛЕДОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В БОКОВЫХ ПОРОДАХ РУДНЫХ ШТОКОВ

Проникновение тяжелых металлов в боковые породы рудных штоков в виде следов осуществляется при помощи одного из двух или, что более вероятно, при помощи двух процессов: *а* — циркуляции рудообразующего раствора через открытые пространства пород; *б* — диффузии ионов металла через растворы, которые заполняют поровые пространства нарушенных и ненарушенных пород. Рассмотрение обоих процессов привело к заключению, что главным действующим процессом была диффузия, по крайней мере, во время образования жилы и на площадях, удаленных от руды.

Циркуляция рудных растворов в боковых породах является следствием того, что существует градиент давления между зоной продвижения рудных растворов и насыщенными боковыми породами. Начальный градиент давления был, несомненно, относительно высоким. Через очень короткое время градиент давления, возможно, значительно уменьшался или был полностью уничтожен, когда все или почти все сообщающиеся поровые пространства в боковых породах оказались заполненными наиболее ранними растворами. К этому же времени растворы, продвигающиеся вверх под действием капиллярных сил, заполнили, вероятно, также и самые мелкие сообщающиеся трещины и поры боковых пород. С уничтожением градиента давления и с заполнением открытых пустот циркуляция растворов в боковых породах прекращается и продолжается только в рудной зоне, которая, повидимому, представляла собой открытую систему. Следовательно, тяжелые металлы, отложенные из этих растворов, будут иметь неравномерное распределение, концентрируясь преимущественно на контакте с рудными штоками и в зависимости от местных зон нарушения. Хорошо развитую однородную вкрапленность обычно обнаруживают только в наиболее идеальных условиях брекчирования. Как было выяснено, подобная вкрапленность встречается на некотором расстоянии от рудных тел на многих рудных площадях.

Однообразие форм ореолов рассеивания и близкое сходство кривых размещения тяжелых металлов с теоретическими кривыми рассеяния дают возможность предположить, что концентрация следов тяжелых металлов в относительно ненарушенных боковых породах является результатом диффузии. Нельзя забывать того факта, что диффузия продолжала действовать все время, пока существовал градиент концентрации между рудными растворами, продвигавшимися через зону рудоотложения, и относительно инертными растворами, которые пропитывали боковые породы. Этот градиент концентрации существовал до тех пор, пока не прекращалось движение рудоотлагающих растворов.

Долгое время диффузию считали главным фактором переноса металлов при образовании некоторых типов рудных тел замещения, а также переноса элементов, которые производят обширную доломитизацию, пиритизацию, окремнение и прочие формы воздействия процесса диффузии и наблюдаются в районах проявления гидротермальной деятельности. Ионы металлов в растворе диффундируют от зоны высокой концентрации к областям низкой концентрации со скоростью, пропорциональной коэффициенту диффузии различных ионов. Глубина проникновения ионов в боковые породы есть функция многих переменных, из которых наиболее важными являются время, концентрация, температура и такие свойства горных пород, как эффективная

пористость в направлении диффузии, химическая активность пород и форма поровых пространств.

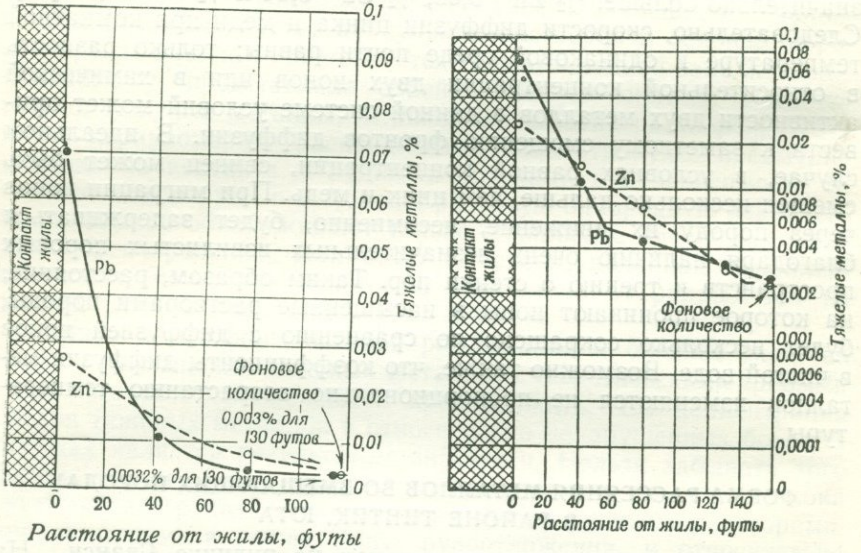
В результате исследования выяснилось, что относительное расположение фронта диффузии в доломитах зависит главным образом от фактора концентрации и пористости, но не менее важным фактором является химическая активность боковых пород. Подробное обсуждение этого вопроса проведено ниже, при описании кривых рассеивания тяжелых металлов вблизи некоторых из изученных рудных тел.

Коэффициенты диффузии цинка и меди в чистой воде при 25° С почти равны, а коэффициент диффузии свинца только незначительно больше: $^1/_2$ Zn^{++} 0,63, $^1/_2$ Cu^{++} 0,64 и $^1/_2$ Pb^{++} 0,81 [12]. Следовательно, скорости диффузии цинка и меди при комнатной температуре и одинаковой среде почти равны; только разность в относительной концентрации двух ионов или в химической активности двух металлов в данной системе условий может привести к заметному смещению фронтов диффузии. В идеальном случае, в условиях равной концентрации, свинец может быть смещен несколько дальше, чем цинк и медь. При миграции ионов через породу их движение, несомненно, будет задерживаться благодаря наличию очень незначительных извилистых поровых пространств и трению о стенки пор. Таким образом, расстояние, на которое проникают ионы в насыщенные растворами породы, будет несколько сокращено по сравнению с диффузией ионов в чистой воде. Возможно также, что коэффициенты диффузии металлов изменяются не пропорционально возрастанию температуры.

ФОРМА РАССЕЯНИЯ МЕТАЛЛОВ ВО ВМЕЩАЮЩИХ ПОРОДАХ В РАЙОНЕ ТИНТИК, ЮТА

Рассеяние в изверженных породах на руднике Сванси. На жиле Сванси было отобрано три серии проб из поверхности выходов вмещающих пород. Жила Сванси пересекает кварцевые монцониты в южной части рудного района Тинтик. Эта жила представляет собой систему связанных и ветвящихся трещин, которые в основном имеют простирание северо-западное 10° и падение на запад 87°. Выходящие на поверхность штоки, разработанные до глубины 250 футов, имели среднюю мощность менее 6 футов. Руда представлена серебросодержащим церусситом с некоторым количеством лимонита, англезита и реликтов галенита и пирита среди сахаровидного жильного кварца. Окварцевание, аргиллитизация и пиритизация вмещающих жилу пород по отношению к рудному штоку несимметричны. Краевая часть жилы мощностью от одного до двух футов сложена тонкозернистым кварцем с серицитом и пиритом.

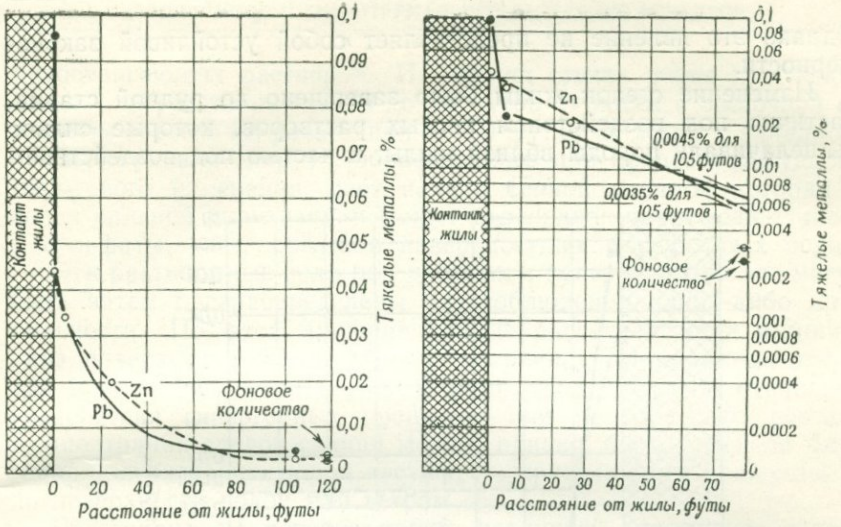
Пробы серии *A* (фиг. 6, 7) были собраны из поверхностных выходов пород вкрест простирания жилы в направлении к востоку от нее. Эта линия тянется от вершины, где выходит жила, вниз по склону. Серии проб *B* и *C* были также отобраны из обнажений, представленных кварцевыми монцонитами Сванси, вдоль двух линий вкрест простирания жилы, к западу от нее, приблизительно в 10 и 100 футах севернее линии сбора проб серии *A*. Линии *B* и *C* (фиг. 8—12) пролегали вверх по склону в относительно неизмененных кварцевых монцонитах Сванси. Характер рельефа таков, что движущиеся вниз грунтовые воды могут вызывать некоторое загрязнение пород вдоль линии *A*, но не



Фиг. 6, 7. Форма кривых рассеяния тяжелых металлов в стандартной и полулогарифмической системе координат; серия проб жилы Сванси „*A*", рудник Сванси, район Тинтик, Юта.

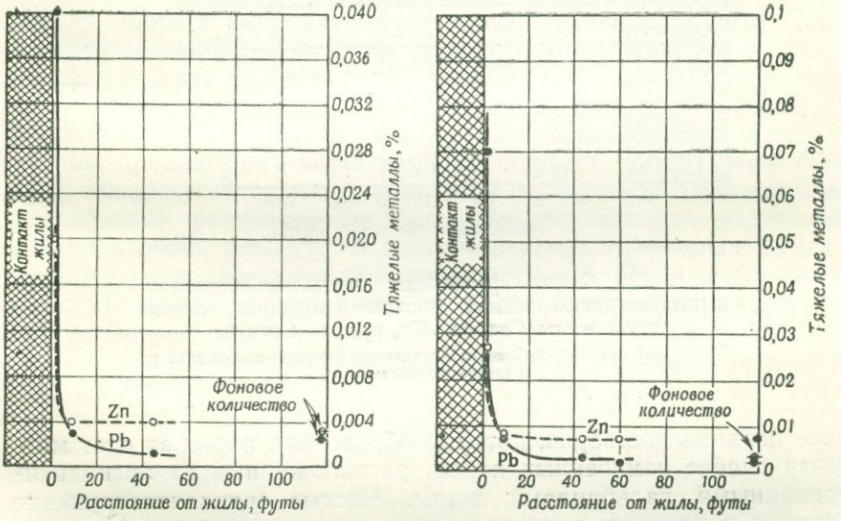
Кварцевый монцонит Сванси. Экстракция фтористо-водородной и хлорной кислотами.

должны оказывать заметного действия на породы по линиям *B* и *C*. Средние фоновые содержания первичных металлов в свежих кварцевых монцонитах Сванси следующие: Cu — 0,0005%, Pb — 0,0025% и Zn — 0,0032%. Эти количества вполне сравнимы с данными для подобных же изверженных пород, приведенными Хэвеши и Хобби [13] и Сендэлом и Гольдишем [18]. Содержание тяжелых металлов в измененных породах близ жилы много выше фонового. Местами в сильно измененных породах на контакте с пустыми участками жилы содержание цинка ниже, чем фоновые количества цинка в свежих неизмененных кварцевых монцонитах.



Фиг. 8, 9. Форма рассеяния тяжелых металлов в стандартной и полулогарифмической системе координат; серия проб жилы Сванси „*B*", рудник Сванси.

Кварцевый монцонит Сванси. Экстракция фтористоводородной и хлорной кислотами.

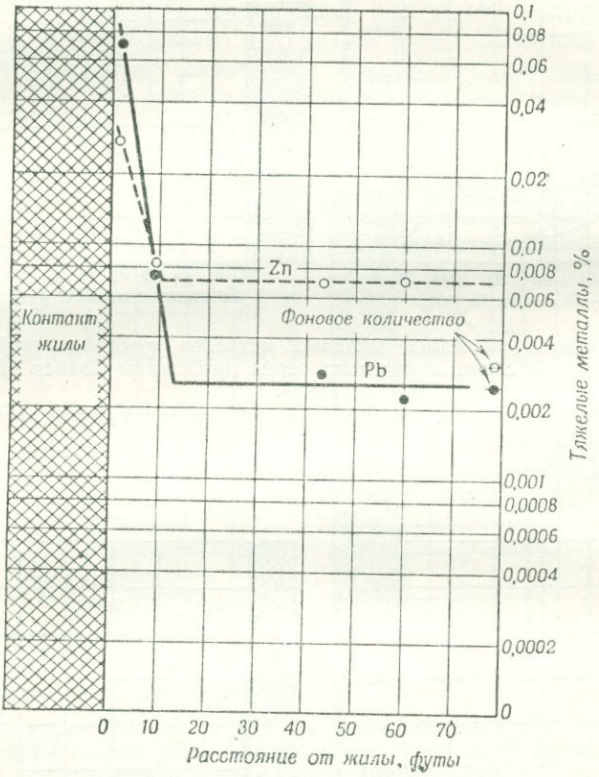


Фиг. 10, 11. Форма рассеяния тяжелых металлов в стандартной системе координат; серия проб жилы Сванси „*C*", рудник Сванси.

Кварцевый монцонит Сванси. Фиг. 10 — экстракция 1 н. соляной кислотой; фиг. 11 — экстракция фтористоводородной и хлорной кислотами.

Однако это явление не представляет собой устойчивой закономерности.

Изменение стенок жилы было завершено до рудной стадии, частично под воздействием кислых растворов, которые сильно выщелачивали породы вблизи жилы, и частью под воздействием



Фиг. 12. Форма рассеяния тяжелых металлов в полулогарифмической системе координат; серия проб жилы Сванси „C^a", рудник Сванси.

Кварцевый монцонит Сванси. Экстракция фтористоводородной и хлорной кислотами.

более поздних растворов, которые образовали пирит за счет магнетита слабее измененных пород, расположенных за аргиллитизированными зальбандами жилы. Чистые аргиллитизирующие растворы в процессе выщелачивания породы создают эффективную пористость, которая позже способствовала проникновению растворов в стенки трещин, ставших подводящими каналами

рудоотлагающих растворов. Изменения стенок жилы прослеживаются на расстоянии от 50 до 75 футов от жилы с восточной ее стороны и всего на расстоянии 5—10 футов от жилы с западной.

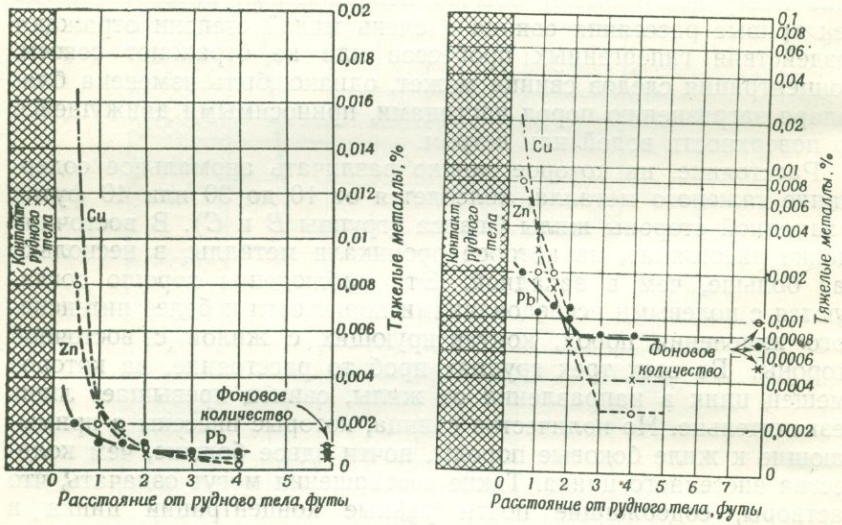
Выветривание пирита, образованного при процессе дорудного пиритового изменения, дает начало серной кислоте, которая в зонах сильной пиритизации может переводить часть меди и цинка в сульфаты, растворимые в поверхностных и грунтовых водах. Эти растворимые соли под действием поверхностных вод могут быть затем перераспределены без соблюдения какой-либо правильности. По этой причине кривые рассеяния меди и цинка близ поверхности имеют обычно неправильный характер, тогда как кривые рассеяния свинца в очень малой степени отражают воздействия гипергенных процессов или не отражают совсем. Концентрация следов свинца может, однако, быть изменена благодаря загрязнению пород частицами, приносимыми движущейся по поверхности водой или ветром.

Расстояние, на которое можно различать аномальное содержание тяжелого металла, колеблется от 10 до 30 или 40 футов с западной стороны жилы Сванса (группы *B* и *C*). В восточной стенке расстояние, на которое проникали металлы, в несколько раз больше, чем в западной. Эти наблюдения хорошо согласуются с полевыми исследованиями пористости и более интенсивного изменения пород, контактирующих с жилой с восточной стороны. Во всех трех группах проб то расстояние, на которое смещен цинк в направлении от жилы, свинец превышает лишь незначительно. Но количества свинца, которые внесены в примыкающие к жиле боковые породы, почти вдвое больше, чем количества внесенного цинка. Такие соотношения могут означать, что растворы, содержащие почти равные концентрации цинка и свинца, продвигались через жильный канал в продолжение большого промежутка времени, а за ними последовали (или им предшествовали) растворы, богатые свинцом, которые находились в канале очень недолго. В течение периода отложения цинка и свинца фронт диффузии этих двух металлов будет почти совпадать. Но можно предположить, что более поздние или более ранние растворы, обогащенные свинцом, могли вносить в боковые породы, примыкающие к каналу, сравнительно большие количества свинца.

Форма ореола рассеяния в доломитах. Пробы были отобраны в доломитах, которые являются вмещающими породами рудных тел замещения, выходящих на поверхность. Для того чтобы предупредить возможное загрязнение пород на поверхности гипергенными растворами, изучение формы ореола рассеяния тяжелых металлов проводилось также в доломите, заключающем совершенно неокисленные свинцово-цинково-серебряные рудные

тела на глубине 700 футов ниже уровня грунтовых вод. Результаты, полученные при изучении комплексов проб с глубины и с поверхности, обнаруживают большое сходство.

Форма ореола рассеяния выше уровня грунтовых вод близ окисленных рудных тел в доломите была изучена на рудниках Кариса и Юрика-Хилл. Медно-золотое рудное тело Кариса, к настоящему времени выработанное, выходило на поверхность. Рудное тело залегало в мраморизованном, слабо окремненном доломите и было окружено относительно тонкой оболочкой



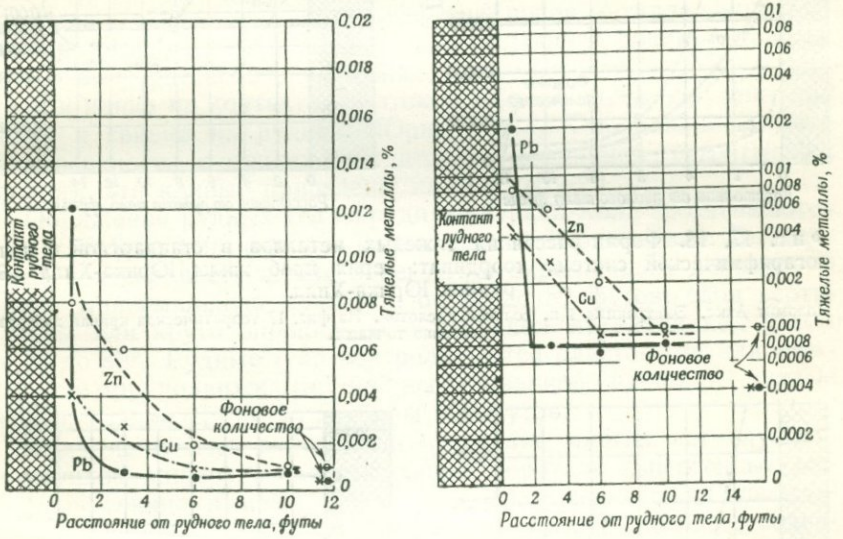
Фиг. 13, 14. Форма рассеяния тяжелых металлов в стандартной и полулогарифмической системе координат, рудник Кариса, район Тинтик, Юта.
Доломит Блубель. Экстракция 1 н. соляной кислотой.

пустого джаспероида. В состав кремнистых руд входили главным образом медные карбонаты и сложные медные арсениды, содержащие от 5 до 40% меди, с заметной примесью золота и серебра и незначительной примесью свинца. Неокисленная руда состояла из серебросодержащего энаргита и галенита в жильном материале из сахаровидного кварца и барита. Цинковые минералы не упоминаются.

Образцы на анализ следов металлов были отобраны из джаспероидной оболочки главного рудного штока и неизмененного доломита. Результаты анализа приведены на фиг. 13 и 14.

Наиболее резкое различие между кривыми рассеяния в изверженной породе и кривыми рассеяния в доломите заключается в том, что расстояние, на которое тяжелые металлы про-

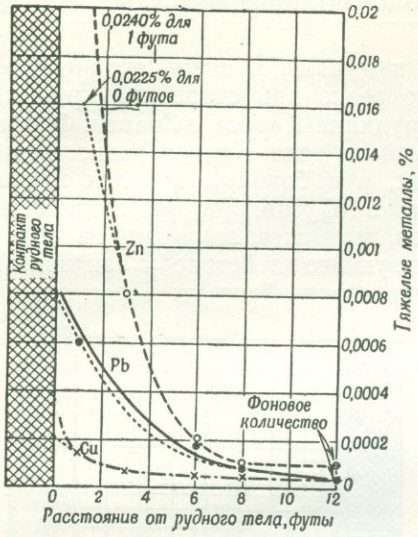
двигаются в стенки рудных тел в доломите, очень ограничено. Это различие выступает особенно резко при сравнении кривых, построенных для рудных штоков рудника Кариса и Сванси. Фронт диффузии в боковых породах рудного тела Кариса расположен в двух или менее футах от руды, а в боковых породах жилы Сванси — на расстоянии от 10 до 80 футов. Это различие есть результат влияния ряда факторов, наиболее важными из которых являются высокое нейтрализующее действие и активный характер доломита и большая пористость боковых пород жилы

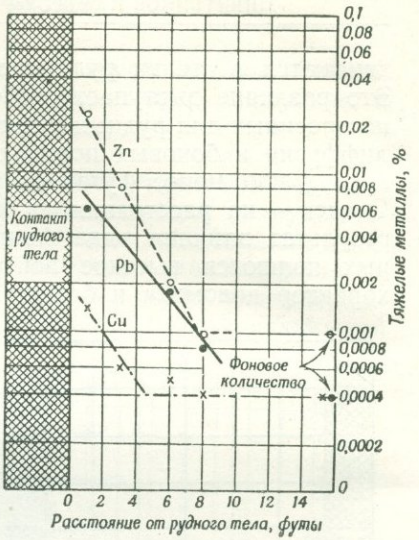


Фиг. 15, 16. Форма рассеяния тяжелых металлов в стандартной и полулогарифмической системе координат; серия проб жилы Юрика-Хилл „*A*", рудник Юрика-Хилл, район Тинтик, Юта.
Доломит Аякс. Экстракция 1 н. соляной кислотой.

Сванси, вызванная процессами дорудного дробления и изменения пород. В стенках большинства рудных тел, залегающих в доломите, видимых разломов или нарушенности пород на более или менее заметном расстоянии от руды не отмечается.

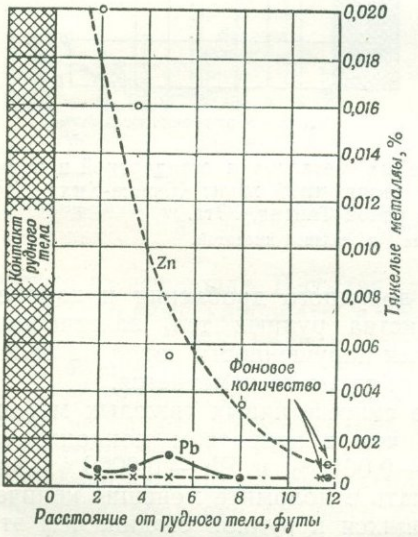
Среднее фоновое содержание сингенетичных тяжелых металлов в доломите много меньше, чем в кварцевом монцоните и составляет: Cu — 0,0005%; Zn — 0,0010% и Pb — 0,0006%. Это обстоятельство позволяет различать в доломите меньшие количества тяжелых металлов, относящихся к рудной стадии, чем это возможно для монцонита. Однако ошибки, неизбежные при сборе и анализе проб, заставляют сомневаться в надежности определений тяжелого металла в пробах в количествах, колеблющихся в пределах нескольких десятитысячных долей процента. Поэтому

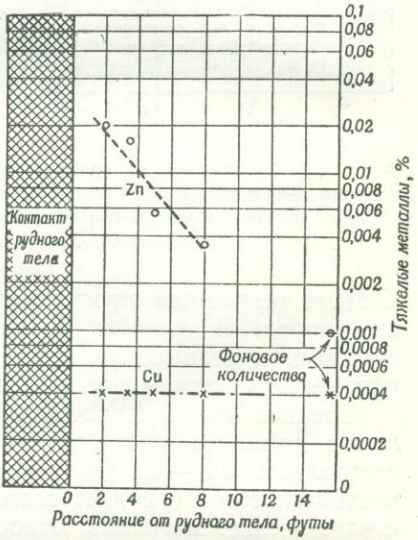




Фиг. 17, 18. Форма рассеяния тяжелых металлов в стандартной и полулогарифмической системе координат; серия проб жилы Юрика-Хилл „B^a", рудник Юрика-Хилл.

Доломит Аякс. Экстракция 1 н. соляной кислотой. На фиг. 17 теоретическая кривая диффузии показана точками.





Фиг. 19, 20. Форма рассеяния тяжелых металлов в стандартной и полулогарифмической системе координат; серия проб жилы Юрика-Хилл „C^a", рудник Юрика-Хилл.

Доломит Аякс. Экстракция 1 н. соляной кислотой.

результаты анализов проб в пределах фоновых содержаний являются ненадежными и сомнительными.

Форма рассеяния тяжелых металлов в стенках рудного тела Кариса непосредственно отражает состав рудного тела и, вероятно, концентрацию ионов трех металлов в рудоносном растворе. Крутой фронт рассеяния для меди и цинка указывает на высокую концентрацию этих металлов, существовавшую в течение непродолжительного времени. Самые крутые участки кривой, в пределах 6 дюймов от руды, совпадают с оболочкой джасперонда и скорее отражают диффузию ионов металла в коллоидном кремнеземе, чем в жидкости, насыщающей боковые породы.

Кривые рассеяния, подобные тем, которые получены для меди и цинка на контакте со штоком Кариса, были получены для цинка и свинца на руднике Юрика-Хилл. Опробование велось на поверхности, в стенках трех штоков «смешанной руды» (меди и свинца). Эти кривые приведены на фиг. 15—20.

Обнажения рудных тел на руднике Юрика-Хилл протягиваются на расстояние 1400 футов к югу от шахты Юрика-Хилл. Выходящие на поверхность штоки залегают в окремненном доломите и имеют максимальную мощность от 15 до 50 футов; слои вертикальны или круто опрокинуты с падением на запад под углом от 75 до 89°. Рудные тела контролируются пластовыми или межпластовыми подвижками; на исследованной площади рудные тела прослеживаются до глубины 200 футов.

Руда полностью окислена и в течение многих лет служила источником минералогических сборов образцов гипергенных минералов свинца и меди. Первичные рудные минералы представлены галенитом, сфалеритом и энаргитом, часть которого содержит серебро. Следовало бы ожидать присутствия гипергенных минералов цинка, но в оставшейся окисленной руде они не были встречены. Жильным материалом для минералов свинца и цинка служит пористый джасперонд.

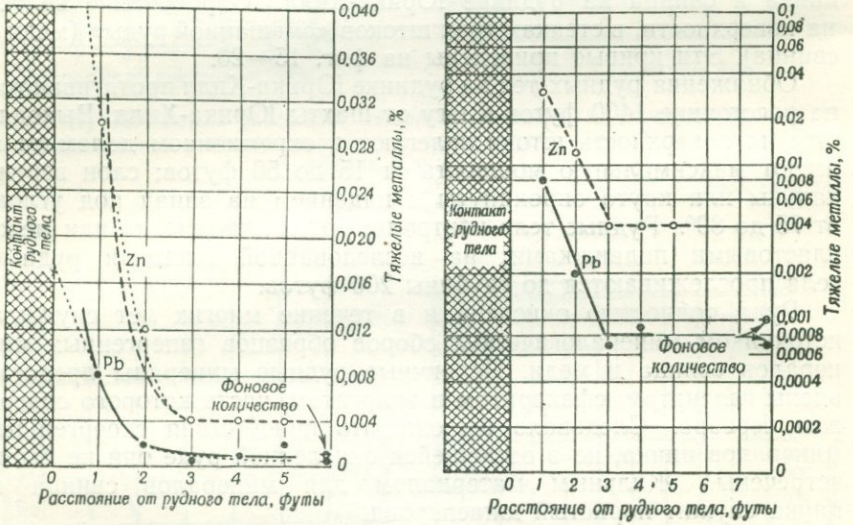
Доломит, в котором залегают рудные тела, почти неизменен. Однако вблизи рудных штоков довольно обычным является гипогенное замещение окремненного известняка агрегатами крупнозернистого кальцита и доломита.

Вмещающие породы, представленные рядом отдельных пластов доломита, имеющих почти вертикальное залегание, были опробованы вкрест простирания крутых пластовых рудных тел.

Построенные кривые распределения металлов несколько отличаются одна от другой. Однако все кривые для цинка сходны между собой и указывают на то, что рассеяние ограничивалось зоной в 8—10 футов от жилы. Это в несколько раз больше того расстояния, на котором различим фронт рассеяния в боковых породах рудного тела Кариса, но много меньше, чем близ жилы Сванси.

Вообще смещение фронтов дисперсии в направлении от жилы во вмещающие породы соответствует составу и содержанию металлов в рудных телах. Группы проб *A* и *B* рудника Юрика-Хилл отобраны в стенках окисленных и «смешанных» медно-свинцово-серебряных рудных тел. Группа проб *C* рудника Юрика-Хилл была отобрана на той же площади около свинцово-цинково-серебряного рудного тела. Если судить по целикам пустого пористого джаспероида, который остался невыработанным, эти рудные тела имели, повидимому, более низкое содержание руды.

Форма ореола рассеяния ниже уровня грунтовых вод близ неокисленных рудных тел в доломите. Боковые породы неокисленных рудных тел были опробованы в Главной шахте на глу-



Фиг. 21, 22. Форма рассеяния тяжелых металлов во вмещающих породах рудного тела 25/38 в стандартной и полулогарифмической системе координат. Главная шахта, район Тинтик, Юта.

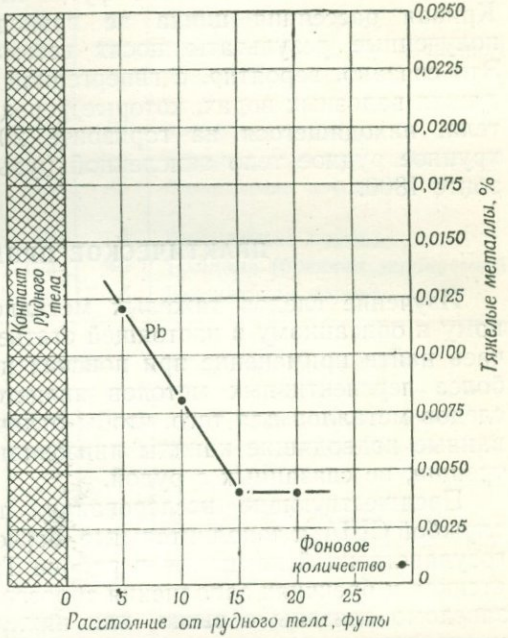
Доломит Блубель. Экстракция 1 н. соляной кислотой. На фиг. 21 теоретическая кривая диффузии показана точками.

бине 700 футов ниже нормального уровня грунтовых вод и проанализированы на содержание тяжелых металлов. Рудные тела отличаются от упомянутых рудных тел только по размеру. Они являются типичными рудными телами замещения, обычными для района Тинтик. Изученные рудные тела расположены в зоне сброса Бек — главного сброса со смещением, достигающим приблизительно 1500 футов. Руда замещает доломит и состоит преимущественно из серебросодержащего галенита, сфалерита и

пирита в жильном материале из тонкозернистого джаспероида и сахаровидного кварца с незначительным количеством барита.

Контакты боковых пород с рудой достаточно отчетливые, но местами, вдоль неправильной сети подводящих каналов, рудные минералы и джаспероид распространяются в боковые породы.

Пробы, проанализированные на содержание тяжелых металлов, были отобраны из брекчированной оторочки рудных тел и микротрещиноватого и перекристаллизованного доломита, в котором залегала руда. Форма рассеяния меди, свинца и цинка в доломитах, служащих вмещающими породами рудных тел, изображена на фиг. 21—23.



Фиг. 23. Форма рассеяния свинца во вмещающих породах рудного тела 20/209 в стандартной системе координат, Главная шахта. Доломит Блубель. Экстракция 1 н. солянсй кислотой.

Форма рассеяния тяжелых металлов в боковых породах главного рудного тела 25/38, изображенная на фиг. 21 и 22, повидимому, отвечает нормальному рассеянию свинца и цинка на контакте небольшого рудного тела. Можно полагать, что форма рассеяния свинца и цинка не изменена гипергенным выносом или привносом, но местный фон для цинка, достигающий 0,004%, необычно высок по сравнению с фоновым содержанием в боковых породах рудных тел Кариса и Юрика-Хилл. Но основная минерализованная часть исследованной площади находится между двумя рудоконтролирующими сбросами, и необычно высокий фон может являться следствием широкого рассеивания цинка в период основной минерализации. Возможно, что цинк был внесен в боковые породы грунтовыми водами во время затопления шахты в 1927 г. В период с 1927 по 1942 г., когда штреки находились под водой, в них накапливалось заметное количество цинксодержащей соли. Таким образом, дисперсия цинка, внесенного в боковые породы в период формирования рудного тела 25/38, была затем

изменена либо вследствие широкой диффузии еще в период рудоотлагающей стадии, либо благодаря привносу цинка гипергенными водами. Однако распространение свинца ограничено близостью рудных тел и их подводящими трещинами и в боковых породах аномально высоких количеств свинца не обнаружено.

На фиг. 23 изображена форма рассеяния свинца в боковых породах небольшого рудного тела, находящегося на горизонте 2000 Главной шахты, в 175 футах ниже уровня грунтовых вод. Кривая рассеяния цинка не приведена вследствие того, что полученные результаты носят весьма разноречивый характер. Это связано, вероятно, с гипергенной миграцией цинка в нисходящих вадозных водах, которые перед тем, как дойти до рудного тела, находящегося на горизонте 2000, проходят через очень крупное рудное тело окисленной руды, расположенное на горизонте 1800.

ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ

Изучение следов тяжелых металлов по несколько измененному и описанному в настоящей статье методу может в ряде случаев найти применение при поисках и разведке. Одним из наиболее перспективных методов является использование анализа следов металлов для того, чтобы отличить обычно неминерализованные подводящие каналы линзовидных рудных тел от пустых трещин, не связанных с рудой.

Предшествующие исследования, проводимые Геологической службой США, и дополнительные исследования геологов Главной государственной компании в районе Тинтик, Юта, показали, что в стенках и брекчиях заполнения сбросов и трещинных зон, которые заведомо связаны с выше- или нижележащими крупными рудными телами замещения, может содержаться свинца и цинка в среднем на несколько сотен долей процента больше, чем в пустых трещинах, которые не служили подводящими путями для рудных растворов. В табл. 4 приведен ряд избранных результатов такого рода исследований, проведенных на нижних горизонтах Главной шахты и прилегающих шахт Эгле и Блубель.

Благодаря относительной неподвижности свинца по сравнению с широкой миграционной способностью цинка в гипергенных условиях высокая концентрация свинца является более надежным указателем прохождения гипогенных растворов, чем высокая концентрация цинка. Трещины, содержащие заметные количества цинка, но не содержащие привнесенного свинца, вероятно, отражают гипергенный привнос, описанный выше, в I части этой статьи. Такая концентрация гипергенного цинка может, конечно, служить указанием на присутствие еще не обнаруженного тела окисленной руды. Однако оказалось, что ни одна из трещин

Таблица 4

СОДЕРЖАНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ВО ВМЕЩАЮЩИХ ПОРОДАХ И В БРЕКЧИЯХ ВЫПОЛНЯЮЩИХ ТРЕЩИНЫ НА РУДНЫХ ПЛОЩАДЯХ ГЛАВНОЙ ШАХТЫ № 1

(в десятитысячных долях процента)

Гипогенные металлы в рудораспределяющих трещинах

Участки исследования	Cu	Zn	Pb	Объекты исследования
№ 1 (Площадь интенсивной минерализации)	16	115	24	Вмещающая порода
	36	540	192	Трещина (брекчия заполнения)
	6	173	48	Вмещающая порода
№ 2 (Площадь интенсивной минерализации)	12	86	24	Вмещающая порода
	72	713	240	Трещина (брекчия заполнения)
	12	173	48	Вмещающая порода
№ 3 (Площадь слабой минерализации)	2	30	4	Вмещающая порода
	3	132	40	Трещина (брекчия заполнения)
	2	30	8	Вмещающая порода

Гипергенные и гипогенные металлы в безрудных (?) трещинах

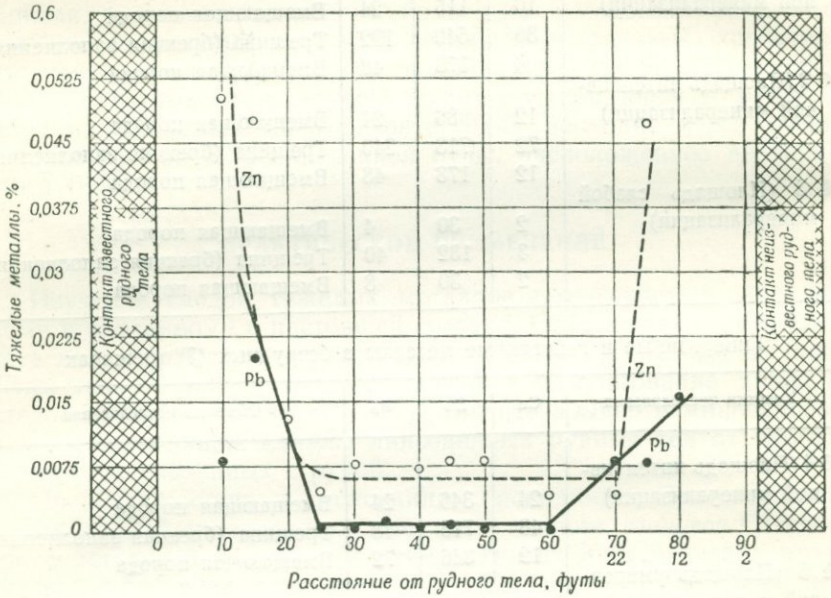
Участки исследования	Cu	Zn	Pb	Объекты исследования
№ 4 (Площадь интенсивной минерализации)	24	346	24	Вмещающая порода
	48	713	48	Трещина (брекчия заполнения)
	12	346	72	Вмещающая порода
№ 5 (Площадь умеренной минерализации)	8	86	24	Вмещающая порода
	96	713	24	Трещина (брекчия заполнения)
	40	173	24	Вмещающая порода

В безрудных трещинах, связь которых с рудными телами неизвестна

Процессы	Cu	Zn	Pb	Объекты исследования
№ 6 (Гипергенный привнос)	5	18	7	Вмещающая порода
	7	84	8	Трещина (брекчия заполнения)
	5	18	7	Вмещающая порода
№ 7 (Слабый гипергенный перенос)	5	10	7	Вмещающая порода
	7	40	8	Трещина (брекчия заполнения)
	5	11	7	Вмещающая порода

с брекчией заполнения, имеющихся на шахтной площади рудника, не была полностью свободна от привнесенного цинка.

Другой возможный метод исследования заключается в частом опробовании стенок штреков. Он особенно применим в районах, подобных району Тинтик, где рудные выработки могут проходить в нескольких футах от рудного тела, не обнаруживая при этом минерализованной площади.

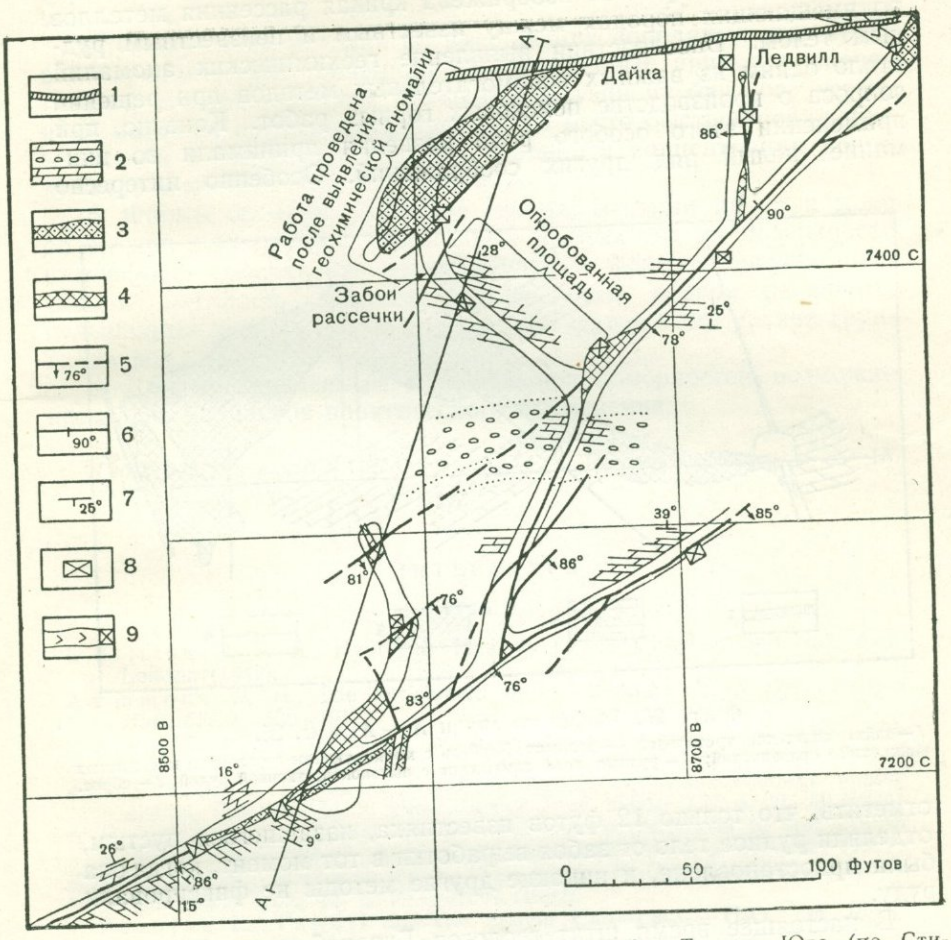


Фиг. 24. Форма рассеяния тяжелых металлов на площади отбора проб 25/30, горизонт 2500, Главная шахта.
Доломит Блубель. Экстракция 1 н. соляной кислотой.

Такую работу производить на широких площадях было нецелесообразно до тех пор, пока она не была сведена к особенно перспективным районам.

Систематическое опробование стенок штреков в пустых породах, которое проводилось с целью выяснения кривой диффузии металлов в боковых породах небольшого рудного тела непромышленного значения на горизонте 2500 Главной шахты, неожиданно привело к открытию следов рассеяния, связанных с находившимся поблизости неизвестным рудным телом, содержавшим 12 000 *т* руды. В этом рудном теле содержание серебра достигает 200 *г* на тонну, свинца 6% и цинка 7%.

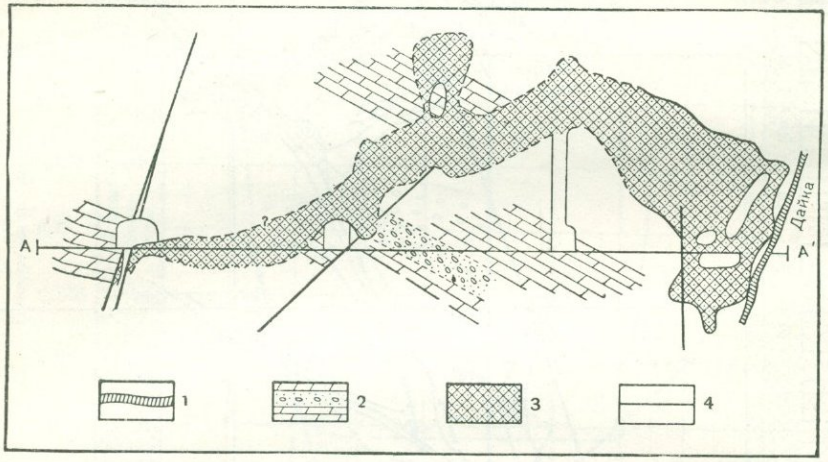
На геологической карте главного горизонта 2500, приведенной на фиг. 25, изображены рудные выработки, пройденные до и



Фиг. 25. Часть горизонта 2500 Главной шахты, район Тинтик, Юта (по Стивенсону).

1 — дайки андезита, третичные; *2* — доломит Блубель с маркирующим горизонтом кремнистых конкреций, ордовикский; *3* — рудные тела замещения с высококачественной рудой; *4* — рудные тела замещения с низкокачественной рудой; *5* — сброс и его падение (пунктир — точно не установлена); *6* — вертикальный сброс; *7* — простирание и падение слоев; *8* — восстающий, или гезенк; *9* — наклонный восстающий.

после открытия рудного тела, а также после того, как оно было выработано. На фиг. 24 изображена кривая рассеяния металлов во вмещающих породах между известным и неизвестным рудным телом. Впоследствии выявление геохимических аномалий стало одним из важных вспомогательных методов при решении вопроса о производстве поисковых горных работ. Конечно, при применении этого особого рода разведки принимали во внимание целый ряд других соображений. Особенно интересно



Фиг. 26. Разрез по линии A — A′ фиг. 25.

1 — дайка андезита, третичная; *2* — доломит Блубель с маркирующим горизонтом кремнистых конкреций, ордовикский; *3* — рудные тела замещения с высококачественной рудой; *4* — сброс.

отметить, что только 12 футов известняка, казавшегося пустым, отделяли рудное тело от забоя выработки в тот момент, когда она была приостановлена, и никакие другие методы не фиксировали руду.

В настоящее время штат геологов Главной государственной компании проводит систематические геохимические исследования, дополняя ими стандартные исследовательские и поисковые методы.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Ореол рассеяния меди, цинка и свинца в породах, вмещающих рудные тела, в большой степени зависит от диффузии.

2. Фронт рассеяния металлов в доломите ограничен расстоянием 10 футов от рудного тела, но в стенках рудных жил, секущих изверженные породы, это расстояние может быть в несколько раз больше.

3. Отношения содержаний тяжелых металлов во вмещающих породах связаны с составом тех рудных тел, с которыми они ассоциируются.

4. Содержание металла во вмещающих породах уменьшается в логарифмической пропорции, и построенные кривые в значительной степени отвечают кривым диффузии от близкого источника питания, причем, вероятно, имело место быстрое осаждение элементов и сопутствующее ему падение в концентрации ионов металла в минерализующем растворе.

5. Формы ореолов рассеяния свинца, местами цинка и меди во вмещающих породах окисленных рудных тел на поверхности или вблизи поверхности очень близки к формам ореолов рассеяния металлов, которые наблюдаются вблизи первичных сульфидных рудных тел на глубине 700 футов ниже уровня грунтовых вод.

6. Для установленных в статье закономерностей возможно несколько вариантов практического применения.

Геологическая служба США,
город Вашингтон.

ЛИТЕРАТУРА

Часть I

1. Britton H. T. S., Hydrogen Ions, **2**, p. 79, Chapman and Hall, Ltd., London (1942).
2. Emmons W. H., The enrichment of ore deposits, *U. S. Geol. Survey Bull. 625*, p. 530 (1917).
3. Jarrell O. W., Oxidation at chuquicamata, Chile, *Econ. Geol.*, **39**, No. 4, p. 251—286 (1944).
4. Lovering T. S., Geology and ore deposits of the Breckenridge mining district, Colorado, *U. S. Geol. Survey Prof. Paper 176*, p. 29—30 (1934).
5. Merwin H. E., Posnjak E., Sulphate encrustations in the Copper Queen mine, Bisbee, Arizona, *Am. Mtn.*, **22**, No. 5, p. 567—571 (1937).
6. Posnjak E., Merwin H. E., The system $Fe_2O_3 - SO_3 - H_2O$, *Journ. Am. Chem. Soc.*, **44**, p. 1965—1994 (1922).
7. Posnjak E., Tunell G., The system $CuO - SO_3 - H_2O$, *Am. Journ. Sci.*, 5th ser., **18**, No. 103, p. 1—34 (1929).
8. Sullivan E. C., The interaction between minerals and water solutions, *U. S. Geol. Survey Bull.*, p. 312, 1—69 (1907).
9. Tunell G., Posnjak E. A., A portion of the system $Fe_2O_3 - CuO - SO_3 - H_2O$, *Journ. Phys. Chem.*, **35**, p. 929—946 (1931).

Часть II

10. Almond H., Morris H. T., Geochemical techniques as applied in recent investigations in the Tintic district, Utah, *Econ. Geol.*, **46**, No. 6, p. 608—625 (1951).
11. Curtis J. S., Silver-lead deposits of Eureka, Nevada, *U. S. Geol. Survey Mono. VII* (1884).

12. Finlayson A. M., Problems of ore deposition in the lead and zinc veins of Great Britain, *Geol. Soc. London Quart. Journ.*, *LXVI*, p. 299—328 (1910).
13. Hevesy G., Hobbie R., Lead content of rocks, *Nature*, *CXXVIII*, p. 1038—1039 (1931).
14. Holmes R. S., Determination of total copper, zinc, cobalt and lead in soil and soil solutions, *Soil Science*, **59**, p. 77—84 (1945).
15. Lovering T. S., Sokoloff V. P., Morris H. T., Heavy metals in altered rocks over blind ore bodies, East Tintic district, Utah, *Econ. Geol.*, **43**, No. 5, p. 384—399 (1948).
16. Lovering T. S., et al., Alternation in the East Tintic district, Utah, *Econ. Geol. Mono. 1*, p. 64 (1949).
17. Pošepnỳ F., The genesis ore deposits, *Am. Inst. Min. Met. Eng. Trans.*, 2nd ed., p. 63, p. 806 (1902).
18. Sandell E. B., Goldich S. S., The rarer metallic constituents of some American igneous rocks, *Journ. Geol.*, **51**, Pt. I, p. 99—115, Pt. II, p. 167—189 (1943).
19. Sandell E. N., Colorimetric analysis of traces of metals, Interscience Publ. Inc., New York, N. Y. (1944). См. русский перевод: Сендел Е. Определение следов металлов, Госхимиздат, М., 1948.
20. Sandberger F. V., Untersuchungen über Erzgänge, Wiesbaden (1882, 1885).

Т. С. ЛОВЕРИНГ, Л. С. ХАФФ, Х. АЛЬМОНД

РАССЕЯНИЕ МЕДИ ВОКРУГ МЕДНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ САН-МАНУЭЛЬ, ОКРУГ ПАЙНАЛ, АРИЗОНА[1]

Недавно ударным бурением были выявлены крупные запасы бедных прожилково-вкрапленных медных руд в Сан-Мануэле, близ Таксона, Аризона. Это не затронутое разработкой месторождение имело небольшой выход на поверхности, и представлялось, что по условиям своего расположения оно идеально соответствует задачам геохимического исследования картины рассеяния меди под влиянием выветривания в пустынном климате. На этом месторождении были проанализированы на медь пробы почв, аллювия, грунтовой воды и растительности. Чтобы избежать измельчения проб и более резко выявить различия в концентрации меди, опробование было ограничено илистой и глинистой фракцией почвы и аллювия. Чувствительный полевой метод определения содержания меди с применением соляной кислоты для разложения и дитизона для определения меди оказался быстрым и надежным.

Результаты исследований показывают, что в настоящее время лишь весьма небольшое количество меди рудного тела растворяется в грунтовых водах и извлекается растениями, приуроченными к участкам выхода руды на поверхность. Поэтому вряд ли могут оказаться плодотворными поиски аналогичных месторождений посредством опробования и анализа грунтовых вод или растительности. Однако изучение экологии растений показывает, что некоторые виды произрастают предпочтительно на выходах меди и могут быть использованы в качестве индикаторов руды.

Хризоколла содержит большую часть меди вдоль трещин в окисленной зоне. Когда порода выветривается, хризоколла механически медленно дезинтегрируется и вступает в тонкую фракцию почвы. В результате размыва склона и сползания почвы медь выносится с другими материалами почв в находящиеся поблизости старые русла, где они соединяются с аллювием и уносятся вниз по течению временными потоками. В ходе дальнейшей абразии медь концентрируется в тонкой фракции, но все же вниз по течению происходит уменьшение ее содержания вследствие разбавления.

Так как медь легко может быть определена в поле химическим анализом, то анализ почвы и аллювия представляется одним из лучших методов геохимических поисков этого металла в пустынных условиях. В любых местах, где обнаруживается заметное количество меди в аллювии или почвах, опробование вверх по течению или вверх по склону может быть использовано с целью выявления источника поступления этого металла.

ВВЕДЕНИЕ

Поиски рудных месторождений химическими методами — относительно недавнее геохимическое новшество; до 1947 г. почти

---

[1] Lovering T. S., Huff L. C., Almond H., Dispersion of copper from the San Manuel copper deposit, Pinal County, Arizona, *Econ. Geol.*, **45**, No. 6, p. 493 (1950).

все исследования, связанные с «геохимическими поисками», проводились на территории Европы. Недавно Геологическая служба США разработала программу исследований с целью изучения процессов, которые имеют место в рудных месторождениях в процессе выветривания и эрозии, и для установления приемов опробования, аналитических методов и природных условий, наиболее благоприятных для химических поисков. Исследования, описанные в настоящей статье, являются частью этой программы.

Одна из трудностей в развитии методов геохимических поисков заключается в недостатке не затронутых разработкой значительных рудных месторождений, которые можно было бы использовать в качестве опытных площадей при исследованиях. Разведочные или производственные горнорудные работы могут коренным образом изменить содержание металла в почве на площади месторождения и в протекающих вблизи водах, и анализы этих материалов мало дадут для суждения о первоначальных химических условиях. Недавнее открытие рудного тела Сан-Мануэль и последующее бурение в 40 милях к северу от Таксона, Аризона, предоставили чрезвычайно удобный случай для исследования условий химического выветривания медного месторождения, еще не затронутого горными работами.

Было выявлено, что достоверные запасы бедных, но имеющих промышленное значение руд составляют более 400 *млн. т.* В силу этого месторождение Сан-Мануэль стало одним из наиболее важных потенциальных источников меди на западе США. Сравнительно небольшой выход низкокачественных окисленных руд, обнаженный на поверхности этого месторождения, является незначительным проявлением огромного тела, залегающего ниже. Много лет назад здесь было пробурено несколько скважин, но результаты бурения не стимулировали дальнейшую разведку. В марте 1943 г. после кратковременного изучения площади Сан-Мануэль Батлером и Петерсоном из Геологической службы США была рекомендована дополнительная разведка этой площади бурением, чтобы выяснить размеры и состав месторождения и его пригодность в качестве источника добычи меди в военное время. Семнадцать скважин ударного бурения, пройденных Горным бюро США, установили общий характер месторождения и выявили наличие крупного рудного тела. Большая часть этой меденосной площади была затем приобретена компанией «Магма Коппер», которая заложила дополнительно 89 скважин для определения полного размера, положения, формы и качества рудного тела. Это не затронутое горными работами месторождение с небольшим выходом руды представлялось идеально подходящим для геохимического изучения картины рассеяния меди в условиях полупустынного климата. Полевое геохимическое исследование было выполнено зимой 1947—1948 гг., и примененные при этом

приемы оказались перспективными в качестве быстрых методов поисков на больших площадях. Это были химические анализы аллювия и исследование экологии растений — приемы, которые, очевидно, до сих пор привлекали весьма мало внимания.

ФИЗИЧЕСКАЯ ГЕОГРАФИЯ И КЛИМАТ

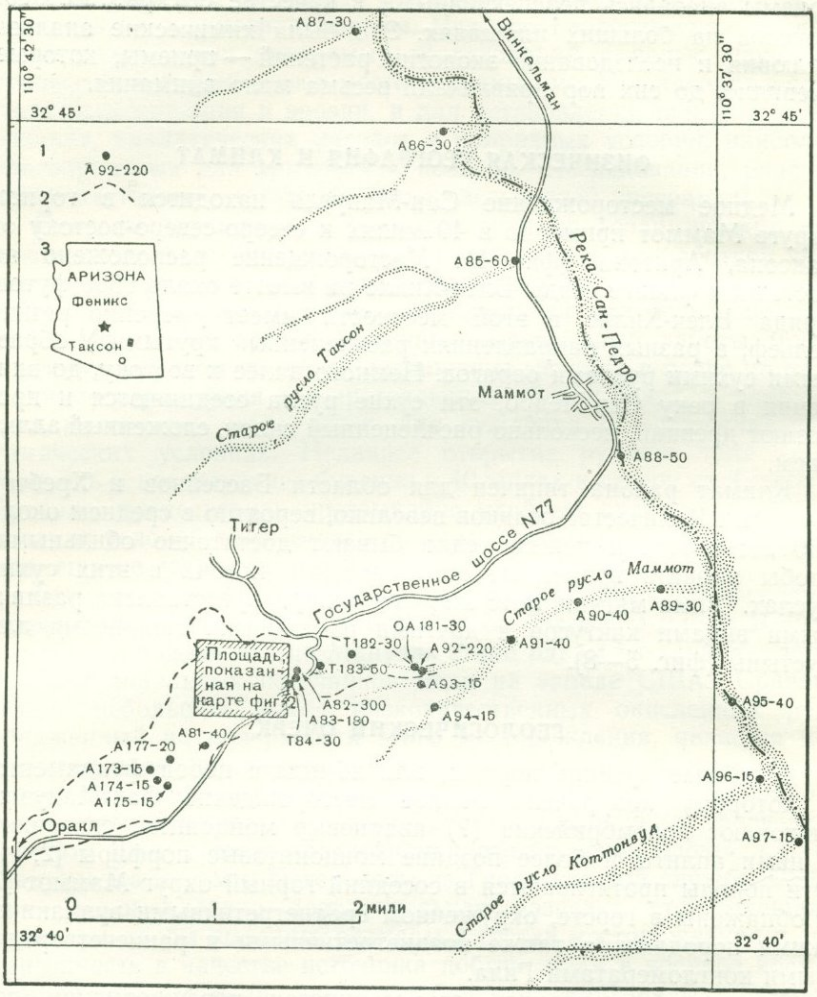
Медное месторождение Сан-Мануэль находится в горном округе Маммот примерно в 40 милях к северо-северо-востоку от Таксона, Аризона (фиг. 1). Месторождение расположено на восточном фланге гряды Блек-Хиллс на высоте около 3500 футов. Гряда Блек-Хиллс в этой местности имеет умеренно резкий рельеф, в разных направлениях расчлененный крутыми V-образными сухими руслами оврагов. Немного далее к востоку, до впадения в реку Сан-Педро, эти сухие русла соединяются и прорезают древний, несколько расчлененный склон, сложенный аллювием.

Климат района типичен для области Бассейнов и Хребтов Аризоны. Количество осадков невелико, вероятно в среднем около 250 *мм* в год, и дожди редко бывают достаточно обильными, чтобы вызвать временные поверхностные потоки в этих сухих руслах. Зима мягкая, лето жаркое. Флора представлена различными видами кактусов и другими растениями, типичными для пустынь (фиг. 5—8).

ГЕОЛОГИЧЕСКИЙ ОЧЕРК

Наиболее древние породы, или комплекс пород фундамента, к которому приурочено медное месторождение Сан-Мануэль, включают докембрийские (?) кварцевые монцониты, связанные с ними аплиты и более поздние монцонитовые порфиры [2, 14]. Эти породы протягиваются в соседний горный округ Маммот [7] и обнажены в горсте, окруженном среднетретичными вулканическими породами, а также позднетретичными и раннечетвертичными конгломератами Гила.

Кварцевый монцонит — грубозернистая порфировидная порода, содержащая относительно большие вкрапленники ксеноморфного розового ортоклаза, погруженные в грубозернистую основную массу, состоящую из кварца, олигоклаза и биотита. Кварцевый монцонит пересекается среднезернистыми розово-серыми дайками аплита, а обе эти породы интрудированы дорудными неправильной формы массивами монцонитового порфира и дайками диабаза. Около 50% монцонитового порфира представлено темносерой фельзитовой основной массой; вкрапленники состоят главным образом из андезитовых лейст и хорошо ограненных кристаллов биотита. Вдоль северного края выхода на



Ф и г. 1. Контурная карта площади Маммот, показывающая местонахождение округа Сан-Мануэль и участки, на которых производилось опробование.
1 — место взятия пробы; *2* — дренируемый бассейн под опробованным участком А-92; *3* — контурная карта Аризоны, показывающая площадь Маммот; *А* — аллювий; *ОА* — древний аллювий; *Т* — терраса; первое число — содержание меди в десятитысячных долях процента.

поверхность рудного тела Сан-Мануэль проходит слегка измененная дорудная фельзитовая дайка.

Шварц установил четыре зоны измененных пород фундамента, включая рудную зону. На глубине измененные зоны и руды протягиваются на восток-северо-восток более чем на милю от мощного разлома, который залегает между породами фундамента на северо-востоке и конгломератами Гила на юго-западе; при этом рудная зона падает круто на юг. На коротком расстоянии к северу от западного края центральной части рудного тела обнажена небольшая зона интенсивно аргиллитизированной породы, но глубина ее бурением не установлена. Она характеризуется развитием больших количеств калиевых глинистых минералов: каолина, алунита и галлуазита. К югу и к западу аргиллитизированная зона резко переходит во вторую зону, в которой господствующими измененными минералами являются пирит и гидрослюды. Эта вторая зона содержит около 0,1% меди в виде рассеянного халькопирита и является лежачим боком рудного тела. Третья рудная измененная зона протягивается в восток-северо-восточном направлении и ярко выражена интенсивной серицитизацией и в меньшей мере — окварцеванием. Первичными рудными минералами являются главным образом рассеянный халькопирит и небольшое количество борнита; оба они ассоциированы с обильным более ранним пиритом. Четвертая зона, расположенная в висячем боку рудной зоны, значительно менее изменена, чем породы, залегающие севернее, содержит немного хлорита, аллофана и умеренное количество гидробиотита в микропрожилках и в качестве продукта изменения первоначального биотита.

Среднетретичные (?) вулканические породы общей мощностью свыше 3600 футов располагаются непосредственно к северу и к западу от округа Сан-Мануэль. Они состоят из базальтовых и андезитовых лаво-брекчий и агломератов, переслаивающихся с конгломератами, аркозами и частично туфами, и прорваны интрузиями риолитов и базальтов. Конгломерат Гила является послерудным и несогласно перекрывает эту вулканогенную серию, а также комплекс пород фундамента. Это плохо сортированный, ясно слоистый, слегка литофицированный конгломерат позднетретичного или раннечетвертичного возраста. Большая часть галек в нем имеет длину менее 2 *см*, хотя встречаются многочисленные валуны с поперечником 12—15 *см* и даже глыбы до 1 *м* в диаметре. Источником большинства обломков, собранных в нижней части конгломерата Гила, был комплекс пород фундамента, а гальки окисленной руды встречаются в этой части формации на расстоянии около 40 футов в северо-восточном направлении от 83 скважины ударного бурения (фиг. 2).

Выше в этой формации залегают вулканические породы и, в частности, тонкие слои туфа; они в значительной степени господствуют над породами других типов.

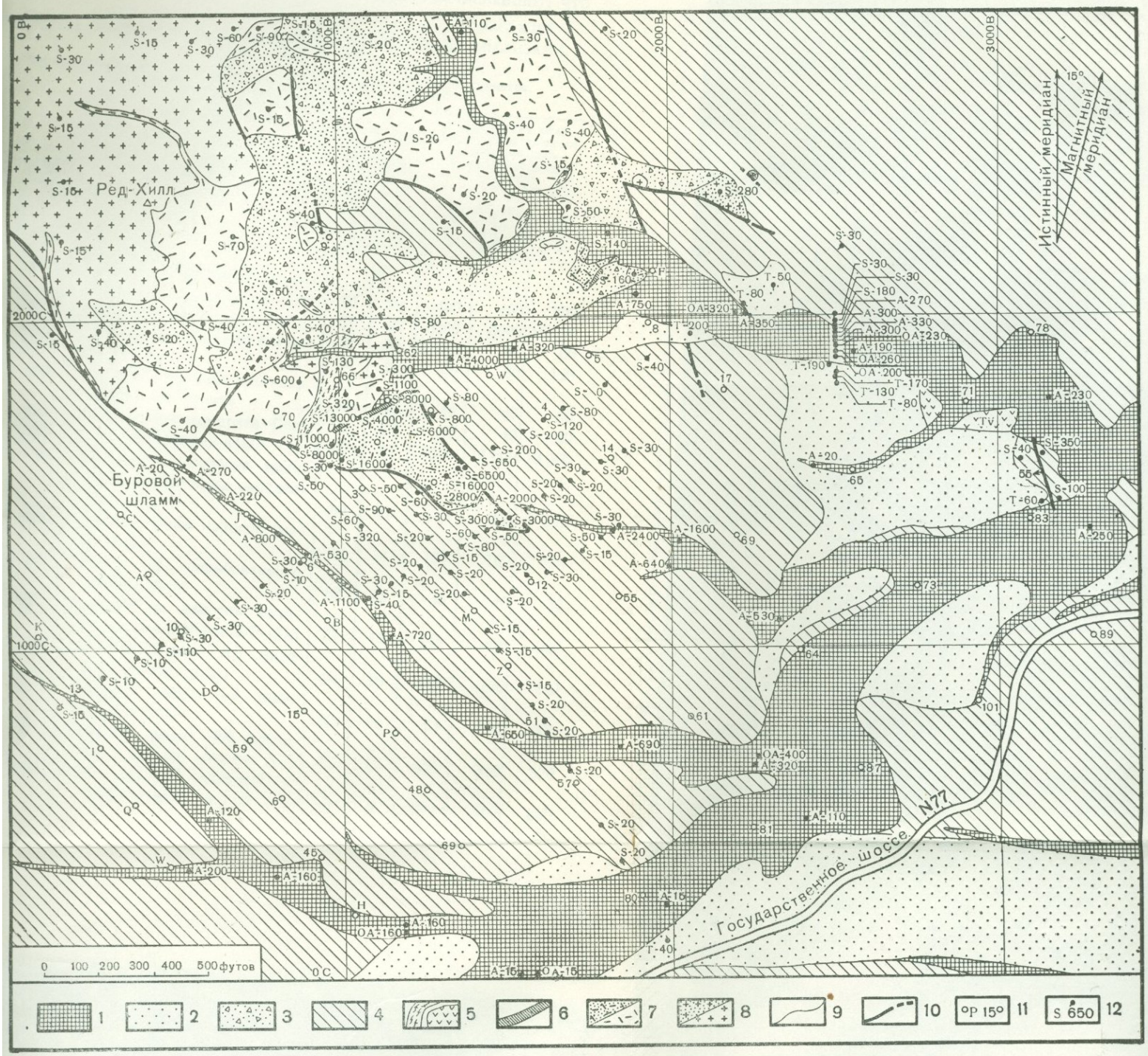
Плейстоценовый и современный гравий террас приурочены главным образом к склонам долин. Вблизи месторождения Сан-Мануэль гравий состоит в большой мере из переработанного конгломерата Гила или из обломков комплекса пород фундамента, что свидетельствует о местном источнике накопления материала. Дно сухих русел обычно до глубины менее 10 футов покрыто незатвердевшим песчаным аллювием.

Кварцевый монцонит обнажен вдоль гребня, который тянется в северо-северо-западном направлении, параллельно третичным структурам района. У Сан-Мануэля (фиг. 2) ясно выраженные сбросы отделяют горст кварцевого монцонита от конгломератов Гила. Рудная зона, которая тянется в восток-северо-восточном направлении, залегает под углом к южному окончанию кварцевого монцонита, и, таким образом, бóльшая часть руды скрыта под конгломератом Гила в сброшенных блоках. Как конгломерат Гила, так и более древние вулканические серии имеют выдержанное региональное падение на северо-восток; на площади Сан-Мануэль это падение составляет в среднем приблизительно 30°.

Первичными сульфидами в рудах являются пирит, халькопирит и второстепенный молибденит; первичная руда в среднем содержит 0,9% меди и следы драгоценных металлов. В окисленной зоне большая часть меди представлена хризоколлой, но также присутствует немного куприта и самородной меди. Согласно неопубликованным данным, средний анализ из 23 образцов, взятых на выходе руды, дает содержание меди 1,1%. Слабо развитая зона супергенного обогащения, содержащая халькопирит с небольшим количеством ковеллина, борнита и самородной меди среди преобладающих остаточного пирита и халькопирита, залегает под окисленной зоной, но не согласуется с нынешним зеркалом грунтовых вод [16]. Зона незначительного супергенного обогащения также имеется в пирито-гидрослюдяной измененной зоне к северу от рудного тела.

ОПРОБОВАНИЕ

Чтобы установить, как медь рассеяна выветриванием и эрозией в стороны от рудного тела, поблизости от него были взяты пробы почв, аллювия, грунтовых вод и растений. Важнейшей задачей при опробовании была разработка такого метода, который в одинаковой степени был бы применим для анализа проб почвы и аллювия и отчетливо демонстрировал бы значительные колебания в содержании тяжелого металла в этих пробах. Как почва, так и аллювий являются смесями, но с различными отчет-



Фиг. 2. Геологическая и геохимическая карта медного месторождения Сан-Мануэль и окрестностей округа Пайнал, Аризона. Геологическое строение по Шварцу и др. с небольшими изменениями.

1 — современный аллювий; *2* — четвертичная терраса; *3* — осыпь; *4* — конгломерат Гила; *5* — дайка фельзита и вулканические породы; *6* — дайка диабаза; *7* — порфировидный монцонит (пунктиром показана окисленная зона); *8* — кварцевый монцонит (пунктиром показана окисленная зона); *9* — контакт; *10* — сброс; *11* — скважины ударного бурения; *12* — место взятия пробы; черточка указывает направление наклона поверхности и оползания почвы, буква слева указывает тип пробы. (*S* — почва; *A* — очень молодой аллювий; *OA* — более древний аллювий, покрытый обломками пород; *T* — почва террасы); число справа указывает концентрацию меди в **десятитысячных долях процента** (20 — от 0 до 50, 180 — от 51 до 250, 800 — от 251 до 16 000).

Зак. 1669

ливо выраженными пропорциями галек, песка и ила. Было взято 15 проб, разделенных на фракции, представляющие крупные частицы почвы и аллювия размером от 2,0 до 0,208 *мм* (+ 80 меш), тонкоизмельченные крупные частицы, а также мелкие частицы почвы (менее 0,208 *мм*). Анализы этих проб, по данным полевых испытаний, приведенные в табл. 1, показывают, что

Таблица 1

СРАВНЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ МЕДИ, ОПРЕДЕЛЕННОГО ПОЛЕВЫМИ АНАЛИЗАМИ, В ТРЕХ ФРАКЦИЯХ 15 ПРОБ

Крупная фракция включает размеры от 2,0 до 0,208 *мм* (+80 меш) в диаметре, частицы мелкой фракции менее 0,208 *мм* в диаметре

Полевой номер	Лабораторный номер	Описание образца	Величина фракций в весовых процентах		Концентрация меди, определенная полевым анализом (в десятитысячных долях процента)		
			крупная	мелкая	крупная	крупная, тонкоизмельченная	мелкая
S-1	4928	Почва из кварцевого монцонита близ окисленной зоны	70	30	400	400	800
S-2	4929	Почва из окисленной зоны	67	33	6000	8000	12 000
S-112	4930	Почва из конгломерата Гила	62	38	30	60	80
S-3	4931	Осыпь	60	40	60	80	120
S-151	4932	Почва из неоруденелого кварцевого монцонита	75	25	40	40	60
S-61	4933	Почва из конгломерата Гила	71	29	30	40	40
S-46	4934	Почва окисленной зоны	69	31	8000	14 000	13 000
A-79	4935	Аллювий из наносов непосредственно ниже окисленной зоны	89	11	140	200	200
A-9	4936	Аллювий; ниже наносов участка A-7	89	11	130	190	150
T-84	4937	Терраса у опробованного участка A-82	82	18	40	40	30
A-7	4938	Аллювий из наносов непосредственно ниже S-1—S-3	81	19	140	500	600
A-82	4939	Аллювий; около 0,5 мили ниже выхода руды	90	10	160	240	240
A-92	4940	Аллювий; около 1,4 мили ниже выхода	86	14	60	120	300
A-8	4941	Аллювий; около 400 футов ниже наносов участка A-7	82	18	270	350	320
OA-10	4942	Более древний аллювий у опробованного участка A-9	72	28	600	700	600

содержание меди в мелкой фракции в общем выше содержания меди в крупной фракции. Исследование данных анализов, полученных для обеих фракций, дает представление о том, что разница между крупной и мелкой фракциями является отчасти результатом действительного избытка меди в мелких фракциях и частично объясняется неполным извлечением меди из крупных частиц в процессе разложения пробы (табл. 1).

Использование мелких фракций для опробования имеет следующие преимущества: оно более резко выявляет содержание меди и делает излишним измельчение. Можно полагать, что использование мелких фракций способно увеличить точность опробования при значительном увеличении числа частиц в пробе. Однако исследование точности опробования, описанное в разделе, касающемся аллювия, показывает лишь небольшую разницу в анализах сравнительно крупного и измельченного материалов.

При стандартном опробовании почвы собирается только фракция менее 80 меш. Считается, как показывают результаты анализов, что ошибки опробования и погрешности анализа, присущие этим методам, настолько малы, что не затушевывают значительные колебания в содержании металлов по пробам.

При опробовании почвы обломки пород удаляются с поверхности земли в четырех местах, обычно по углам метрового квадрата, а залегающая под ними почва отбирается и тут же просеивается. Таким образом, каждая проба состоит из четырех отдельных проб. Пробы из аллювия получаются путем объединения 16 отдельных проб, отбираемых по профилю, пересекающему аллювиальный пояс, и соединяющихся воедино при просеивании. Пробы как почвы, так и аллювия сохранялись для анализа в конвертах из бумаги типа крафт. Малейшее содержание влаги в почве препятствовало просеиванию, поэтому отбор проб был ограничен теми днями, когда почва была совершенно сухой.

Пробы воды из скважин ударного бурения отбирались путем опускания на проволочном кабеле до зеркала грунтовых вод бутылки из стекла пирекс емкостью 500 *мл*. Пробы растений состояли из листьев и стеблей, которые отщипывались от растений, или из обрезков мясистых наростов и из различных игл опробуемых растений.

ПОЛЕВЫЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕДИ

Анализы следов металлов требуют применения чувствительных аналитических методов и обыкновенно выполняются только в хорошо оборудованной лаборатории. Однако в исследованиях

типа описываемых в настоящей работе важны немедленные аналитические результаты, необходимые для планирования текущей полевой работы и не создающие задержек, связанных с отправкой проб в центральную лабораторию.

Полевые анализы, сравнимые с лабораторными приемами, описанными Сенделом [9], в настоящее время разрабатываются Отделом геохимических поисков для определения следов металлов.

Таблица 2

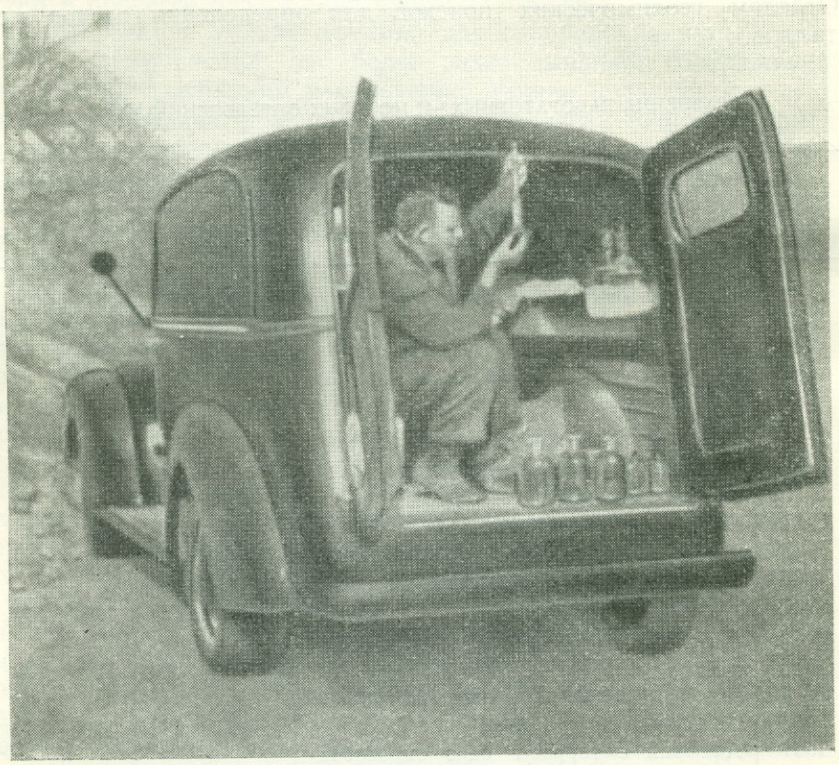
СРАВНЕНИЕ ЛАБОРАТОРНЫХ[1] И ПОЛЕВЫХ ОПРЕДЕЛЕНИЙ МЕДИ

(в десятитысячных долях процента)

Номер пробы	Описание	Медь по полевому определению	Лабораторный анализ		
			медь	цинк	свинец
S-184	Почва из окисленной руды	280	570	300	90
S-172	То же	160	320	160	80
S-46	„ „	16 000	9500	55	55
S-75	Почва из дайки диабаза близ окисленной руды	13 000	9000	110	60
S-189	Почва из порфировидного монцонита	70	150	100	80
S-151	Почва из кварцевого монцонита	15	30	90	55
S-192	Почва из фельзита	130	310	90	70
S-112	Почва из конгломерата Гила	80	80	150	65
S-61	То же	40	30	130	40
A-163	Аллювий, непосредственно снесенный с выхода руды	2400	3100	90	60
A-82	Аллювий; около 0,5 мили ниже выхода руды	240	600	120	30
OA-83	Более древний аллювий близ опробованного участка A-82	180	540	110	40
T-84	Аллювий с террасы близ опробованного участка A-82	30	60	110	55
A-92	Аллювий; около 1,4 мили ниже выхода руды	300	530	120	35
OA-181	Более древний аллювий близ опробованного участка A-92	30	80	180	65
A-89	Аллювий из устья старого русла Маммот ниже выхода руды	30	80	100	25
A-95	Аллювий реки Сан-Педро выше устья старого русла Маммот	40	110	80	20
A-96	Аллювий из притока, впадающего в Сан-Педро выше участка A-95	15	40	110	20

[1] Лабораторные определения выполнены Ф. Уордом, Геологическая служба США.

В Сан-Мануэле некоторая часть меди окисленной зоны находится в форме самородной меди и куприта, но бóльшая часть присутствует в виде хризоколлы. Чтобы определить пригодность различных реактивов для разложения хризоколлы, была проделана серия опытов с изучением результатов разложения под



Фиг. 3. Походная лаборатория.

микроскопом, и в конце концов в качестве разлагающего реактива была выбрана соляная кислота. С соляной кислотой в качестве разлагающего реактива был разработан быстрый полевой метод для определения меди в пробах Сан-Мануэля. Этот полевой метод достаточно точен и очень прост в работе.

В табл. 2 сравниваются полевые анализы и анализы, выполненные специальными лабораторными приемами, описанными Холмсом [3] для серии представительных проб. Результаты показывают, что в большинстве проб с малым содержанием металла

при полевом методе в раствор экстрагируется около половины меди, но там, где содержание меди более 0,2%, данные полевого метода еще более приближаются к общему содержанию меди, определяемому точным анализом. Очевидно, картина рассеяния меди, выявляемая по данным полевого анализа, существенно та же, что и основанная на лабораторных анализах, хотя абсолютные величины этих данных различаются между собой.

Полевой метод позволяет анализировать пробы вскоре после их отбора. Некоторые анализы были выполнены в передвижной лаборатории, смонтированной на автомобиле, на месте, в Сан-Мануэле (фиг. 3), но большая их часть была произведена в небольшой лаборатории университета Аризоны в Таксоне. Опись оборудования, необходимого для выполнения полевого анализа, и указания для производства его даются в Приложении.

РАССЕЯНИЕ МЕДИ В ПОЧВАХ

Несмотря на то, что окисление и супергенное изменение воздействовали на большую часть пород над зеркалом грунтовых вод, слой остаточной почвы на месторождении был тонким. Эти почвы, развитые на комплексе пород фундамента, обладают обликом, определяемым главным образом характером гидротермального изменения пород, а не их первоначальными литологическими особенностями. Выветривание аргиллитизированных зон приводит к образованию светлоокрашенной, песчаной, каолиновой почвы с низким содержанием тяжелых металлов, как видно из анализов пробы S-5 и других, соседних с ней. Вторая, или пирито-гидрослюдяная, зона, выветриваясь, переходит в отчетливую красную гематитовую почву. В этом случае низкое содержание меди в первоначальной породе еще более снижается вследствие выщелачивания ее серной кислотой, образующейся при выветривании пирита. Пробы почв от S-148 до S-153 и другие в этой зоне содержат меди только около 0,002%, то есть около 2% первоначального количества.

Медленное современное выветривание рудной зоны [6], вероятно, сопровождается слабой миграцией меди, но присутствие перемещенной и дислоцированной халькозиновой зоны показывает, что прежде существенное количество меди мигрировало в кислых растворах до уровня грунтовых вод. Однако общее количество меди, переотложенное из окисленной зоны, не очень значительно, так как общее содержание ее в окисленной руде не на много меньше, чем в первичной руде. Некоторая часть почвы, образующаяся в настоящее время над окисленной зоной в окружающей щелочной полупустынной обстановке, имеет такое же высокое содержание меди, как халькозиновая зона; этот факт

находится в заметном противоречии с поведением меди во второй, пирито-гидрослюдяной зоне. Конгломерат Гила, господствующая коренная порода на этой площади, обычно при выветривании превращается в тонкую каменистую почву, покрытую остаточными гальками и валунами, обнаруживающими слабые признаки химического выветривания или совсем лишенными этих признаков. Смесь гальки, песка и ила лежит под слоем гальки и на небольшой глубине постепенно переходит в подстилающую выветрелую породу. Признаки химического выветривания очень слабые, за исключением известковых отложений и цемента, а содержание меди здесь низкое, как это установлено большим числом проб.

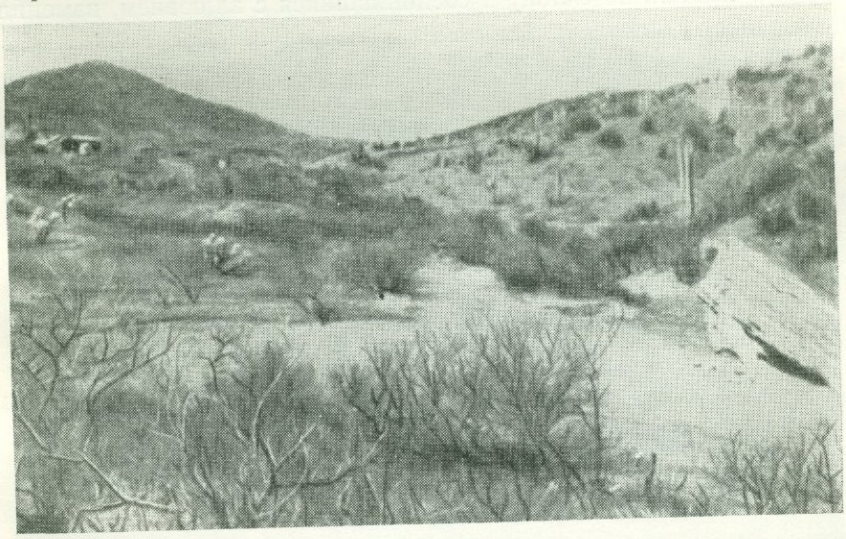
Анализы показывают, что там, где почва происходит непосредственно из подстилающей породы, как на горных хребтах, содержание в ней меди особенно близко к содержанию этого металла в материнской породе. В этих условиях на выходе окисленной руды, где плоскости отдельности с примазками хризоколлы являются ясными показателями высокого содержания меди, пробы почв содержат ее от 0,1 до 1%. Почвы склонов гор загрязнены материалом, залегающим выше по склону, и должны рассматриваться как смесь местной почвы с такого рода материалом, перенесенным вниз по склону. Например, некоторые почвы из окисленной руды (пробы S-169, S-73 и S-45), в которых содержание меди меньше среднего, обнаруживают влияние разбавления пустой почвой из конгломерата Гила, смытой вниз с горного хребта, находящегося к юго-западу. Наоборот, почвы, происходящие из конгломерата Гила (пробы с S-48 до S-54), обнаруживают обогащение медью за счет материала, сползшего вниз с рудного выхода. Таким образом, высокое содержание меди в пробах, взятых у подножия склона, может свидетельствовать о наличии медной руды выше по склону; дополнительное опробование по профилям, простирающимся вверх по склону от богатых медью проб, точно укажет их источник.

Богатая обломочная окисленная медная руда, происходящая из месторождения Сан-Мануэль, и второстепенная супергенная мигрировавшая медь, ассоциированная с этой рудой, определяют содержание меди порядка нескольких сотых долей процента в почве базальной аркозовой пачки конгломерата Гила (пробы S-195 и S-197), но в пачках, происходящих из покрывающих их вулканических обломков, которые залегают выше в этой формации, содержание меди составляет всего лишь от 0,00 до 0,002%.

Сложность структуры в Сан-Мануэле препятствует воспроизведению картины рассеяния меди, которая имела место в то время, когда отлагался конгломерат Гила.

РАССЕЯНИЕ МЕДИ В АЛЛЮВИИ

Аллювий в пустынных сухих руслах, которые дренируют описываемый участок, представляет очень хорошо сортированную смесь крупного песка и мелкой гальки. В потоках старых русел участки современного аллювия имеют поперечник только в несколько футов, но нередко эти участки сливаются, образуя вытянутые по течению косы (фиг. 4 и 5). Там, где более крупные старые русла соединяются с рекой Сан-Педро, ширина полосы современного аллювия превышает 40 саженей. Размеры и общий



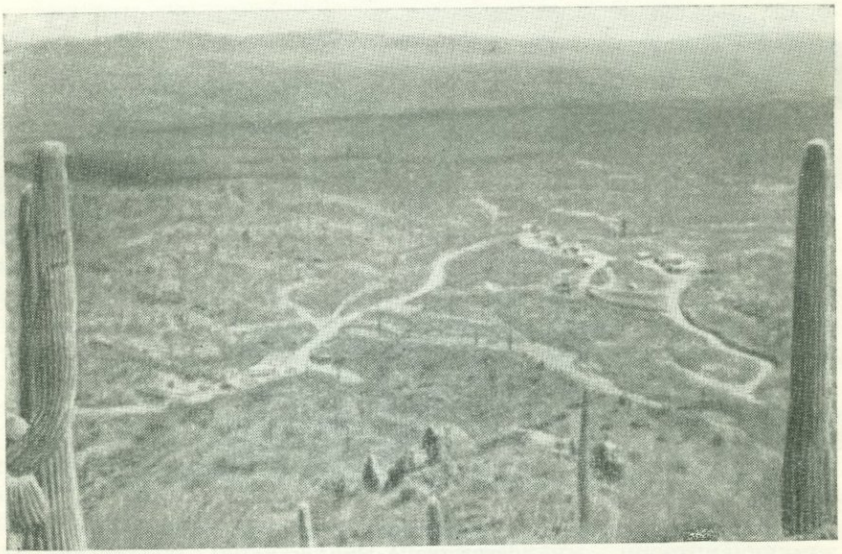
Фиг. 4. Типичное пустынное старое русло близ опробованного участка А-11.

характер аллювиальных накоплений на участке от истоков старого русла Маммот, который дренирует район Сан-Мануэль, до устья этой реки изменяются мало.

Аллювий был опробован на определенных интервалах, начиная от малых старых русел непосредственно под выходом окисленной зоны и далее до устья старого русла Маммот, в том пункте, где оно соединяется с рекой Сан-Педро. Для сравнения были отобраны пробы аллювия вдоль реки Сан-Педро и других как небольших, так и крупных старых русел близ Сан-Мануэля. Места взятия этих проб и содержание меди в каждой из них показаны на фиг. 1 и 2; лабораторные определения цинка и свинца приведены в табл. 2.

Анализы показывают, что тонкая фракция аллювия непосредственно ниже выхода окисленной руды содержит меди от 0,1 до

0,5%, то есть несколько меньше, чем в почве, происходящей из окисленной зоны. Высокое содержание меди в этом случае ясно указывает на близость к медному месторождению, но анализы проб на этом участке едва ли необходимы в поисковых целях, так как частицы хризоколлы легко распознаются в аллювии и без анализов. Ниже по течению концентрация меди уменьшается, и в устье старого русла Маммот, примерно на 3,1 мили ниже выхода окисленной зоны, содержание меди составляет только 0,003%. При этом следует отметить, что многие скважины ударного бурения пересекли породу, богатую медью, и буровой шламм, смытый по склону и соединившийся с аллювием, изменил



Фиг. 5. Вид на восток со склона Ред-Хилл на исток старого русла Маммот. Вдали видно старое русло и долина Сан-Педро.

характер картины рассеяния. Этот эффект хорошо заметен в маленьком овраге сразу же к юго-западу от главного выхода окисленной руды. В бассейне, дренированном этим оврагом, почвы, образованные из конгломерата Гила, обладают в среднем концентрацией меди лишь 0,003%. Аллювий в этом старом русле обладает гораздо более высоким содержанием меди, которое достигает предельного значения 0,11% в пробе с участка А-132. От опробованного участка А-132 содержание меди постепенно уменьшается кверху от скважин ударного бурения 6, J и С. Буровой шламм из скважины ударного бурения С образовал легко прослеживаемую дорожку, тянущуюся вниз по склону. В аллювии ущелья ниже этой дорожки содержание меди в пробе А-134 со-

ставляло 0,022%, но выше дорожки содержание меди в пробе А-136 составляло только 0,002%. Очевидно, что в аллювии этого ущелья повышенное содержание меди связано главным образом с буровым шламмом.

Серия близко расположенных друг от друга проб от Т-98 до S-111 была отобрана в одном из главных старых русел для дальнейшей оценки эффекта загрязнения. Это исследование показало, что современный аллювий, который в большей своей части подвергался загрязнению, обладает в среднем содержанием меди около 0,03%. Более древний аллювий, залегающий вблизи, на фут или два выше современного аллювия, покрыт хорошо развитым многолетним кустарником, который, вероятно, произрастал здесь до начала буровых работ. В этом более древнем аллювии концентрация меди в среднем около 0,0025%. Находящаяся примерно на 20 футов выше поверхность представляет аллювиальную террасу, сложенную красноватым песком и гравием и возникшую в результате эрозии гряды Ред-Хилл и окисленной руды. Однако в период образования террасы площадь выхода руды была, возможно, меньшей, чем в настоящее время, а некоторая часть меди могла быть выщелочена из гравия после того, как образовалась терраса; разумеется, эта терраса не могла быть загрязнена буровым шламмом даже из самых старых скважин, пробуренных около 30 лет назад. Содержание меди в почве террасы составляет в среднем около 0,014%.

На основании анализа проб из древнего аллювия или из незагрязненной террасы природная аномалия прослеживается до пункта ОА-181 (фиг. 1), где содержание меди составляет 0,003%, то есть на 1,4 мили ниже выхода окисленной руды. Таким образом, воздействие рудного выхода площадью 70 000 кв. футов сказывается в бассейне, площадь которого составляет 42 000 000 кв. футов, то есть на территории, в 600 раз превышающей площадь рудного выхода. Это воздействие отмечается в 1,4 мили ниже выхода в старом русле.

Ниже участка А-92 в отложениях старого русла, дренирующего рудное тело, отмечаются примеси из аллювиальных накоплений нескольких древних потоков.

Содержание меди в аллювии (в том числе и в современном, возможно загрязненном) не на много выше, чем в почвах и в аллювиальных отложениях пустых участков.

Хризоколла на выходе руды встречается главным образом в виде выполнения трещин кливажа, и когда порода разрушается по этим трещинам, большая часть хризоколлы сохраняется в виде корочки на поверхности обломков и крупных зерен песка. Концентрация меди в тонкой фракции аллювия, как показано в табл. 1, отображает податливость хризоколлы процессу измельчения. Чтобы исследовать закономерности, концентрацию меди

в аллювии и оценить относительную точность опробования разных фракций материала, было отобрано девять поперечных бороздовых серий проб на расстоянии 10 футов друг от друга к востоку от координат 2530В, 1800С (фиг. 2), в общем из 27 сечений. Результаты лабораторных исследований показали, что соотносительно с крупной фракцией проб мелкая обладает существенно более высоким содержанием меди. Среднее из 27 проб крупных фракций составляет 0,0309%, а тонких фракций — 0,0367%, то есть на 19% выше. Отклонение от среднего содержания меди в крупных и тонких фракциях достигает соответственно 0,0269 и 0,00264%. Эти цифры почти совпадают, но если выразить их по отношению к средним содержаниям металла, полученным для этих фракций, то они будут составлять соответственно 8,7 и 7,2%. Другими словами, ошибка опробования была несколько меньшей для тонких, чем для крупных фракций [1].

Распределение в аллювии цинка и свинца выявляет совершенно отличные от меди картины рассеяния. Содержание цинка в почвах, происшедших из коренных пород, составляет около 0,01%, то есть по существу то же самое, что и в аллювии. Почва рудного тела в Сан-Мануэле содержит сравнительно мало цинка, а в аллювии ниже рудного тела аномалия в содержании этого металла либо не обнаруживается, либо оказывается весьма малой. Даже в том случае, если содержание цинка в руде будет высоким, вероятно, цинк, образовавшийся при разрушении руды, может быть прослежен вниз по течению только на короткое расстояние вследствие высокого значения «фона», на котором трудно выделить аномалии. Очевидно, выделение аномальных значений следов металлов в аллювиальных отложениях зависит от их относительного содержания в руде и в коренных породах.

РАССЕЯНИЕ МЕДИ В ГРУНТОВЫХ ВОДАХ

Одной из главных задач данного исследования было стремление выяснить, переносятся ли металлы руд в процессе нормального выветривания и эрозии в виде перемещаемых потоками осадков или в виде солей, растворенных в грунтовой или поверхностной воде. Поскольку в период проведения работ поверхностные потоки отсутствовали, опробования речных вод провести не удалось. Однако грунтовые воды — наиболее благоприятная среда для растворения рудных металлов — могли быть легко опробованы в скважинах ударного бурения. Общий наклон зеркала грунтовых вод к востоку указывает на течение главной массы грунтовых вод в восточном направлении, поэтому пробы

[1] Заключение об уровне ошибки опробования по этим данным не обосновано. — *Прим. ред.*

отбирались из скважин, заложенных в рудном теле у выхода окисленных руд выше дренируемой зоны и в ее пределах. Результаты анализов этих проб приведены в табл. 3.

Таблица 3

АНАЛИЗЫ ПРОБ ВОДЫ, ОТОБРАННЫХ ИЗ СКВАЖИН УДАРНОГО БУРЕНИЯ В САН-МАНУЭЛЕ

Номер скважины ударного бурения	Глубина воды от поверхности земли [1] (в футах)	Абсолютная высота уровня	Кислотность (pH)	Общее содержание твердых растворенных веществ (в десятитысячных долях процента)	Содержание металлов в воде			Содержание металла, вычисленное по отношению к величине растворенных твердых веществ (в десятитысячных долях процента)		
					медь	цинк	свинец	медь	цинк	свинец
86	150	2980	7,7	—	0,02	0,01	$<0,01$	80	40	<40
73	310	2755	7,4	250	0,02	0,02	$<0,01$	80	80	<40
M	636	2573	7,5	250	0,06	0,06	$<0,01$	240	240	<40
64	535	2547	7,5	240	0,08	0,06	$<0,01$	320	240	<40
63	569	2554	7,5	260	0,04	0,02	$<0,01$	160	80	<40
Q	613	2621	7,6	250	0,02	0,02	$<0,01$	80	80	<40
L	618	2698	7,5	280	0,02	0,01	$<0,01$	80	40	<40

[1] Февраль 1948 г.

Пробы из скважин ударного бурения 86 и 73 отобраны в конгломерате Гила, расположенном выше зеркала вод рудного участка, и, несомненно, характерны для грунтовых вод в неминерализованной местности. Абсолютные отметки уровней воды в других опробованных скважинах колеблются от 2547 до 2698 футов (соответственно от 535 до 636 футов ниже уровня земной поверхности). Пробы грунтовой воды из этих скважин получены либо непосредственно из рудного месторождения, либо из воды, просочившейся через месторождение. Анализы этих проб обнаружили, что содержание меди и цинка в них лишь незначительно превышает содержание этих металлов в пробах грунтовых вод, расположенных выше. Они не обнаруживают также больших различий в кислотности воды. Результаты позволяют заключить, что в 1947 г. в грунтовой воде месторождения было растворено очень мало меди.

В табл. 3 содержание меди было вычислено по отношению к общему количеству растворенных в воде твердых веществ. Если имеется какой-либо растворимый рудный минерал, то количество рудного металла в солях раствора должно быть выше, чем в первоначальной породе. В пробках из скважин ударного бурения 86 и 73, представляющих воды, дренирующие неминерализованные

породы, анализом обнаружено содержание меди порядка 80 *мг/л*, то есть в растворенных солях столько же, сколько в среднем содержится этого металла в изверженных породах [13]. Самое высокое значение меди в водах, дренирующих рудное тело, содержится в пробе из скважины ударного бурения 64, где она составляет 320 *мг/л* по отношению к растворенным твердым веществам. Такое содержание только в четыре раза выше указанного и гораздо ниже концентраций, выявляемых в пробах почв и аллювия. Эти данные наводят на мысль, что грунтовая вода, протекающая через рудное тело, не насыщается медью и поиски руд на основании анализов воды в таких условиях не будут успешными. К этому надо добавить, что получить пробы до бурения будет трудно, а анализы вод из проб, даже взятых в рудном теле или близ него, не будут обладать содержанием металла, значительно более высоким, чем пробы, отобранные в пустых породах [1].

РАСТИТЕЛЬНЫЕ ИНДИКАТОРЫ

Растения, произрастающие близ рудных месторождений, изучались [11, 18] как в качестве аккумуляторов, так и в качестве индикаторов металлов руд. Идеальным аккумулятором является такое растение, которое широко распространено и содержит характерный элемент в количестве, пропорциональном его содержанию в почве. Использование растений-аккумуляторов для установления места концентраций металла предусматривает анализ различных их видов, отбираемых на отдельных участках изучаемой территории. Идеальным индикатором является растение, произрастающее лишь на почвах, богатых рудным металлом. Достаточно лишь распознать те или иные виды растений-индикаторов, чтобы выявить места концентрации металла.

Большинство растений, произрастающих над окисленной рудой в Сан-Мануэле, было проанализировано на медь, а результаты анализа приведены в табл. 4.

Анализы показывают, что концентрация меди в этих растениях незначительна по сравнению с концентрацией меди в почве. Возможно, недостаточное накопление связано со щелочностью пустынной почвы, результатом чего является неподвижность меди. В этом смысле такие результаты резко противоречат аккумуляции меди растениями во влажном климате [18]. Какова бы ни была причина, представляется очевидным, что в условиях, аналогичных

[1] Описанные условия низких содержаний металлов в рудничных водах являются не типичными и, очевидно, связаны с очень рассеянным характером оруденения в Сан-Мануэле. В других условиях, особенно в водах, омывающих концентрированные руды, содержание металлов в воде резко отличается от их содержания в стерильных водах. — *Прим. ред.*

Таблица 4

СОДЕРЖАНИЕ МЕДИ И ЦИНКА В РАСТЕНИЯХ, НАХОДЯЩИХСЯ НА ОКИСЛЕННОЙ РУДЕ

(в десятитысячных долях процента)

Растение	Медь		Цинк в воздушной сухой пробе
	в воздушной сухой пробе	в золе (неорганический остаток)	
Echinocereus rectispinus var. *robustus*	90	800	35
Eriogonum Wrightii	80	800	30
Bouteloua rothrockii	85	750	45
Opuntia acanthocarpa [1]	80	750	20
Quercus turbinella	15	500	20
Cereus giganteus [1]	60	350	55
Larrea tridentata	35	350	25
Cercidium microphyllum	30	300	15
Echinocactus wislizeni [1]	25	150	10
Opuntia fulguda [1]	20	100	20
Opuntia engelmani	20	80	25
Erschscholtzia mexicana	75	—	50
Bouteloua filiformis	35	—	40

[1] Вследствие ограниченного распространения этого вида пробы были собраны на почвах с высоким содержанием меди, но немного ниже по склону от участка, обозначенного на фиг. 2 как окисленная руда.

условиям Сан-Мануэля, анализ растений как метод выявления мест концентрации металла не имеет преимуществ перед прямым анализом почвы.

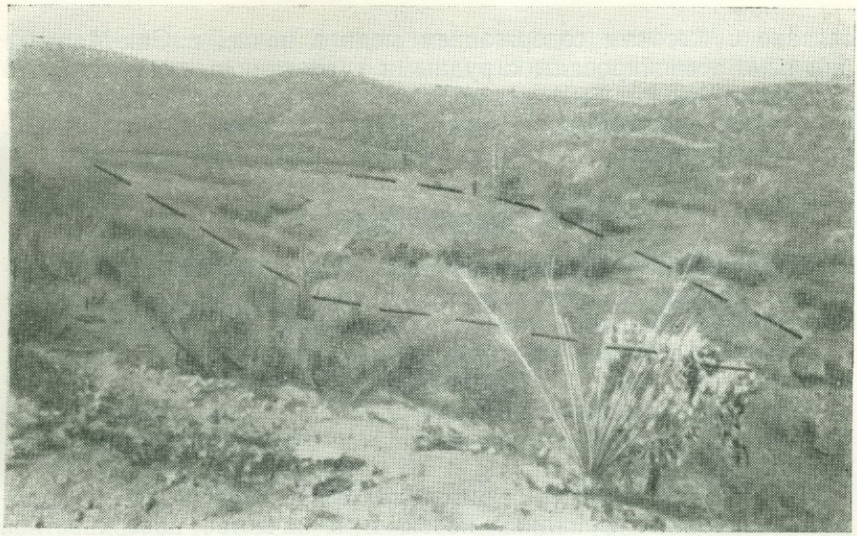
После того как на площади Сан-Мануэль была изучена флора для выявления растений-индикаторов, было установлено, что почти на каждый существующий вид растения оказывает известное влияние окружающая геологическая обстановка. Каждый из типов горных пород — окисленная руда, конгломерат Гила и пустые породы фундамента — имеет свою собственную характерную растительную ассоциацию. Влияние геологического строения особенно заметно вдоль сбросов, по обе стороны которых имеются, очевидно, с точки зрения обнаженности и влажности идентичные условия и, несмотря на это, отмечается бросающаяся в глаза разница во флоре. Табл. 5 показывает совершенно очевидный контраст в распределении растительности. А. Дарроу, сотрудник Аризонского университета, определил ряд растений, в том числе и много мелких разновидностей, не перечисленных в табл. 5, но обнаруживающих в своем распределении то же предпочтение в зависимости от определенного геологического строения местности.

Таблица 5

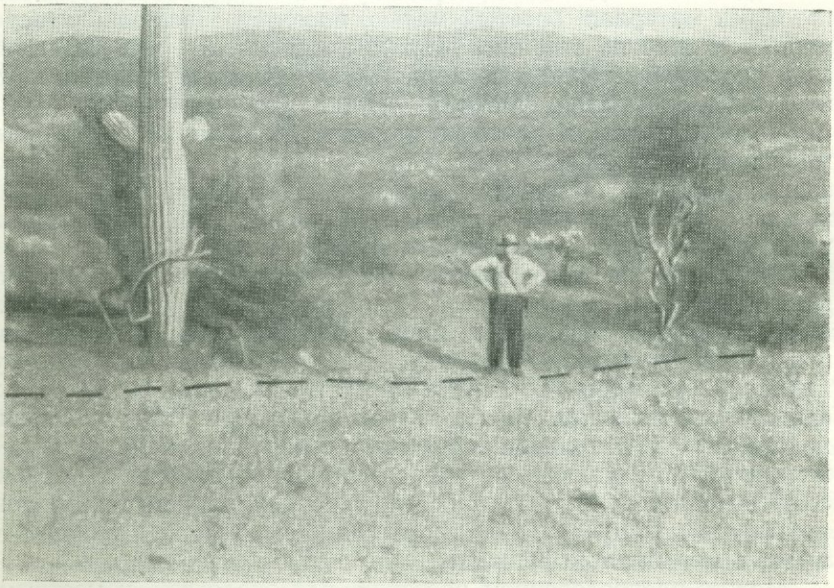
РАСПРОСТРАНЕНИЕ ОТДЕЛЬНЫХ ВИДОВ РАСТЕНИЙ В СВЯЗИ С ГЕОЛОГИЧЕСКОЙ ОБСТАНОВКОЙ

Описание растения	Обилие		
	окисленная руда	пустые породы фундамента	конгломерат Гила
Erschscholtzia mexicana	В изобилии	Отсутствует	Отсутствует
Quercus turbinella	»	»	»
Bouteloua rothrockii	»	Редко	Редко
Larrea tridentata	Есть	»	Обильно
Ephedra nevadensis var. *aspera*	»	Есть	Есть
Acacia constricta	»	»	»
Echinocactus wislizeni	Редко	Редко	»
Opuntia engelmani	»	»	»
Echinocereus rectispinus var. *robustus*	»	Есть	»
Cereus giganteus	»	»	»
Cercidium microphyllum	»	В изобилии	»
Fouquieria splendens	Отсутствует	Есть	»
Opuntia acanthocarpa	»	»	Есть
Condalia spathulata	»	»	»
Erodium cicutarium	»	»	В изобилии
Opuntia fulgida	»	Редко	»

Возможный интерес для поисков представляют виды, подобные *Bouteloua rothrockii*, калифорнийскому маку *Eschscholtzia mexicana* и дубу *Quercus turbinella*, которые в этой местности растут только на окисленной руде. Некоторые из этих растений представлены на фиг. 6 и 7. Участки с яркооранжевыми цветами калифорнийского мака точно и отчетливо определяли границы распространения окисленной руды в Сан-Мануэле в марте 1948 г. Самое интенсивное развитие их наблюдалось на самой руде; калифорнийский мак цвел также близ проб S-48 и S-49, где почвы, образовавшиеся из пород формации Гила, загрязнены поверхностными наносами из окисленной руды; они известны также над базальным конгломератом Гила, богатым медью близ опробованных участков S-195 и S-197; они имеются и на отложениях террасы на опробованных участках T-182 и T-183, в которых содержание меди много больше среднего значения. В ходе эпизодического исследования округа Коппер-Крик, рудника Маммот Сент-Антони, округа Олд-Хат и ряда других местностей близ Таксона было также выявлено много цветов калифорнийского мака, растущих на почвах с несомненно высоким содержанием металла. Хотя распределение калифорнийского мака не может быть полностью



Фиг. 6. Вид на север от опробованного участка S-70.
Выход рудного тела ограничен пунктирной линией.



Фиг. 7. Вид на северо-восток от опробованного участка S-46.
Окисленная руда на переднем плане; пустые конгломераты Гила находятся за пунктирной линией.

связано с высоким содержанием меди в почве, в Сан-Мануэле они ясно ассоциированы с рудными участками и, возможно, эта ассоциация может быть использована для поисков руды и в другом месте. Экологические факторы в этом случае, несомненно, аналогичны факторам, охарактеризованным Билингсом [1].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Халькопирит и борнит первичной руды в процессе выветривания и эрозии медного месторождения Сан-Мануэль превращаются в окисленной зоне в хризоколлу. В прошлом, когда в районе был более влажный климат, близ зеркала грунтовых вод возникла зона халькозинового обогащения. В настоящее время медь растворяется грунтовой водой очень слабо; количество ее в воде крайне мало, немного ее аккумулируется и растениями.

На поверхности земли хризоколла сосредоточена главным образом в тонких фракциях почвы и в качестве поверхностной пленки на угловатых обломках. Разнос меди осуществляется чисто механическим путем: богатый медью поверхностный чехол сползает в виде тонкого слоя вниз по склону до тех пор, пока он не достигает одного из старых пустынных русел. Временными потоками материал, богатый медью, вносится в аллювий и перемещается вниз по течению. Можно предполагать, что механический снос имеет тенденцию концентрировать медь ниже по течению в более мелкой фракции; однако разбавление ее бедным медью материалом из притоков приводит к снижению содержания меди вниз по течению. Расстояние, на которое может быть прослежена медь в снесенных рыхлых породах, зависит от концентрации ее в коренной вмещающей породе, от концентрации в окисленной руде и от площади выхода последней.

Геохимические исследования рассеяния меди в комплексе пород фундамента, конгломерате Гила, грунтовых водах и в растениях не много обещают в качестве добавочных приемов при поисках рудных тел, выходящих на поверхность. Повидимому, наиболее благоприятным геохимическим методом является исследование рассеяния меди в почвах и аллювии. Пробы аллювия показывают значительное аномальное содержание меди более чем в миле вниз по течению от рудного выхода. Наиболее легко рассеяние меди может быть прослежено опробованием только тонкой фракции, потому что медь имеет тенденцию концентрироваться в иле и в глинистой фракции.

Между распределением растений, или экологией, и местными геологическими условиями существует тесная связь. Некоторые виды, такие, как *Bouteloua rothrockii*, *Quercus turbinella* и калифорнийский мак *Eschscholtzia mexicana* произрастают на пло-

щади окисленной руды, но отсутствуют на окружающей площади. Изучение этих и других растений-индикаторов представляется ценным для поисков, хотя в настоящее время причины предпочтительного распределения этих растений на рудных площадях еще не выяснены.

ПРИЛОЖЕНИЕ

1. Оборудование, необходимое для полевого метода определения меди

Деминерализованная вода. Может быть использована водопроводная вода, пропущенная через лабораторный ионообменный водоумягчитель (модель BD-1 Barnstead) для удаления всех следов тяжелых металлов. Качество очистки воды необходимо постоянно контролировать.

Дитизон (дифенилтиокарбазон). Запасной раствор готовят растворением 0,080 *г* химически чистого дитизона в 500 *мл* химически чистого четыреххлористого углерода. Во избежание разложения реактива под действием света и тепла запасной раствор следует хранить в бутылке из стекла пирекс, обернутой в плотную темную бумагу, и держать в прохладном месте. Запасной раствор вполне устойчив и без добавления сернистой кислоты или хлорида гидроксиламина, которые применяют в лаборатории, чтобы сохранять дитизон в кето-форме. Для каждодневного употребления 50 *мл* запасного раствора разбавляют до 500 *мл* химически чистым четыреххлористым углеродом, приготовляя 0,0016-процентный раствор для анализов.

Пробирки. Толстостенные неразвальцованные пробирки из стекла пирекс 25 × 200 *мм* применены для разложения проб.

Штатив для пробирок. При кислотном разложении пробы пробирки помещаются в штативе, сконструированном из двух дисков листовой стали, приваренных к центральному опорному стержню. Каждая пластина имеет восемь отверстий для пробирок. Отверстия в нижней пластине достаточно малы, чтобы пробирки не проскользнули насквозь, но достаточно велики, чтобы дать свободный доступ теплу.

Нагревание. Пробирки и штатив в полевых условиях нагревают или на портативной газолиновой плите или на газовой горелке.

Мерные цилиндры. Для анализа применяют мерные цилиндры емкостью 100 *мл* из стекла пирекс со стеклянной пробкой. Их очищают царской водкой, четырежды прополаскивают деминерализованной водой и перед производством определения проверяются дитизоном на отсутствие тяжелых металлов.

Бутыли. Бутыли из стекла пирекс со стеклянными пробками. Употребляются для хранения деминерализованной воды и для перевозки проб воды. Бутылки очищают таким же образом, как и мерные цилиндры.

Соляная кислота, 1,0 н. Соляную кислоту, состав пара которой соответствует составу жидкой фазы, получают дестилляцией химически чистой соляной кислоты в перегонном кубе, целиком сделанном из стекла пирекс. При давлении 760 *мм* рт. ст. 1 моль HCl содержится в 180,2 *г* дестиллата. Поэтому чтобы получить 1 н. раствор, 180,2 *г* дестиллата разбавляют деминерализованной водой до 1 *л*. Химически чистая соляная кислота обычно не содержит меди и может быть употреблена без дестилляции.

Аммиак, 1,0 н. раствор. Нормальный раствор аммиака может быть приготовлен растворением 17,03 *г* газообразного аммиака в деминерализованной воде и разбавлением раствора до 1 *л*. Водный раствор аммиака, не содержащий металлов, встречается редко, так как при хранении он склонен выщелачивать металлы из стеклянной посуды.

Лимоннокислый аммоний, 10-процентный. Раствор очищают, взбалтывая с разбавленным раствором дитизона.

2. Приемы для полевого определения меди

10 *г* пробы и 20 *мл* 1 н. соляной кислоты кипятят в пробирке из стекла пирекс в течение 30 мин. Для экономии времени одновременно разлагают 8 проб. После разбавления до 40 *мл* и нагревания с целью перемешивания в мерный цилиндр со стеклянной пробкой переносят отмеренную, или аликвотную, часть раствора. Прибавляют 1 *мл* лимоннокислого аммония на каждые 2 *мл* взятой аликвотной части и доводят кислотность до pH, приближающейся к 3. Это достигается добавлением одной или двух капель тимолового синего и затем прибавлением по каплям 1 н. раствора аммиака до тех пор, пока красный раствор не начнет становиться желтым (pH 2,5—3,0). После этого в цилиндр добавляют 3 *мл* 0,0016-процентного раствора дитизона в четыреххлористом углероде и взбалтывают смесь в течение 75 сек.

Взбалтывание в течение 75 сек. аликвотной части при pH 3 приводит к тому, что бóльшая часть меди переходит в фазу четыреххлористого углерода в качестве дитизоната меди. Образующаяся в фазе четыреххлористого углерода окраска колеблется в пределах от зеленой, проходя через голубовато-зеленую, синевато-пурпурную и пурпурную, до яркорозовой. Голубовато-зеленая окраска образуется с 4 γ меди и синевато-пурпурная — с 5 γ меди. Определение повторяют, меняя объем аликвотной части до тех пор, пока не будет наблюдаться голубовато-зеленая окраска; затем вычисляют содержание меди в пробе. Определение проверяют, подбирая объем аликвотной части, который дает синевато-пурпурную окраску, эквивалентную 5 γ меди.

Образующийся дитизонат пересчитывают на медь, хотя золото, ртуть, палладий и таллий также реагируют с дитизоном при pH 3; частично образует дитизонат и висмут. Для повышения избирательности метода могут быть применены различные его модификации; однако увеличение сложности анализа было признано нецелесообразным для полевых исследований в районе Сан-Мануэль. В условиях этого опыта вероятно присутствие в растворе только меди.

Геологическая служба США,
Таксон, Аризона.

ЛИТЕРАТУРА

1. Billings W. D., Vegetation and plant growth as affected by chemically altered rocks in the western Great Basin, *Ecology*, **31**, p. 62—74 (1950).
2. Chapman L. T., San Manuel Copper Deposit, Pinal County, Arizona, *U. S. Bur. Min. Rept. Inv. 4108* (1947).
3. Holmes R. S., Determination of total copper, zinc, cobalt and lead in soils and soil solutions, *Soil Sci.*, **50**, p. 77—84 (1945).
4 Huff L. C., A sensitive field test for heavy metals in water, *Econ. Geol.*, **43**, p. 675—684 (1948),
5. Lakin H. W., Stevens R. E., Almond H., Field method for the determination of zinc in soils, *Econ. Geol.*, **44**, p. 296—306 (1949).
6. Lovering T. S., Geothermal gradients, recent climatic changes and rate of sulfide oxidation in the San Manuel district, Arisona, *Econ. Geol.*, **43**, p. 1—20 (1948).
7. Peterson N. P., Geology and ore deposits of the Mammoth mining camp area, Pinal County, Arizona (1938), *Arizona Bur. Min. and Geol. Ser. II, Bull. 114*, p. 1—63 (1938).
8. Rankama K., Some recent trends in prospecting — chemical, biogeochemical and geobotanical methods, *Mining and Metallurgy*, **28**, p. 282—284 (1947).

9. Reichen L. E., Lakin H. W., Field method for the determination of zinc in plants, *U. S. Geol. Survey Circ. 41* (1949).
10. Robinson W. O., Lakin H. W., Reichen L. A., The zinc content of plants of the Friedensville zinc slime ponds in relation to biogeochemical prospecting, *Econ. Geol.*, **42**, p. 572—582 (1947).
11. Sandell E. B., Colorimetric determination of traces of metals, Interscience Publ. Inc., New York, 487 p. (1944).
12. Sandell E. B., Goldich S. S., The rarer metallic constituents of some American igneous rocks, *Journ. Geol.*, **51**, p. 99—115, 167—189 (1945).
13. Schwartz G. M., Geology of the San Manuel area, Pinal County, Arizona, *U. S. Geol. Survey Strategic Min. Investigation*, Prelim. maps 3—180 (1945).
14. Schwartz G. M., Hydrothermal alteration in the „porphyry copper" deposits, *Econ. Geol.*, **42**, p. 319—352 (1947).
15. Schwartz G. M., Oxidation and enrichment in the San Manuel copper deposits, Arisona, *Econ. Geol.*, **44**, p. 253—277 (1949).
16. Сергеев Е. А., Физико-химический метод поисков рудных залежей, *Материалы ВСЕГЕИ*, сб. Геофизика, вып. 9/10, стр. 3—54 (1941).
17. Warren H. V., Howatson C. H., Biogeochemical prospecting for copper and zinc, *Geol. Soc. Am. Bull.*, **58**, p. 803—820 (1947).

402—О

Ж. Р. КУПЕР и Л. С. ХАФФ

ГЕОЛОГИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И ОПЫТ ГЕОХИМИЧЕСКОЙ РАЗВЕДКИ В ДЖОНСОНЕ, АРИЗОНА[1]

Месторождения меди и цинка в Джонсоне, Аризона, залегают в метаморфизованном палеозойском известняке вблизи штока кварцевого монцонита, имеющего, вероятно, верхнемеловой или нижнетретичный возраст. Металлической минерализации предшествовал термальный метаморфизм, во время которого чистые карбонатные породы были перекристаллизованы, а нечистые — преобразованы в скарнированные известняки. При последующей металлической минерализации метаморфические породы были замещены сульфидами меди и цинка, ассоциированными с некоторым количеством хлорита и другими сравнительно низкотемпературными жильными минералами. Почти вся руда залегает в виде пластинообразных масс и крутопадающих труб в отдельных пластах формации Абриго кембрийского возраста.

Недавно открытое рудное тело Моор представляет собой линзообразную залежь, расположенную в формации Абриго на глубине около 400 футов от поверхности. На поверхности над рудным телом обнажаются пласты известняка и доломита известняковой формации Эскаброса (миссисипий), содержащие многочисленные сбросы и трещины. Локальные проявления медных минералов, широко распространенные в районе, и значительное количество тектонических нарушений сами по себе еще не являются вполне надежными геологическими доказательствами присутствия руды.

Для выявления геохимических признаков залегающей на глубине руды были отобраны и проанализированы на следы металлов пробы на выходах известняков Эскаброса, частично из подстилающей формации Мартин (девон), как из зон нарушений, так и из почвы на рудной площади и в окружающем районе.

При этом было установлено, что содержание металлов колеблется в широких пределах и отчасти определяется стратиграфическими и структурными особенностями. Опробование зон нарушений вскрыло большие площади с ненормально высоким содержанием металлов. Групповые пробы пород, заключенные между нарушениями, показывают участки с меньшим содержанием металлов. Одна из таких аномалий находится над рудным телом Моор, но несколько смещена в сторону от центра последнего. Две другие аномалии находятся над неисследованным участком на некотором расстоянии от рудного тела. Пробы почвы, отобранные на невысоких гребнях, где загрязнение исключается, показывают в основном те же самые аномалии, что и пробы пород.

На генетические соотношения между рудным телом Моор и соседними геохимическими аномалиями указывает их близость в пространстве и присутствие на площади развития аномалий минерализованных зон нарушений, направленных на глубину к рудному телу. Результаты геохимических исследований позволяют надеяться, что они сделаются ценным дополнительным средством геологической разведки в районе Джонсон, а также и в других аналогичных районах.

---

[1] Copper J. R., Huff L. C., Geological investigations and geochemical prospecting experiment at Johnson, Arizona, *Econ. Geol.*, 46, No. 7, p. 731—756 (1951).

ВВЕДЕНИЕ

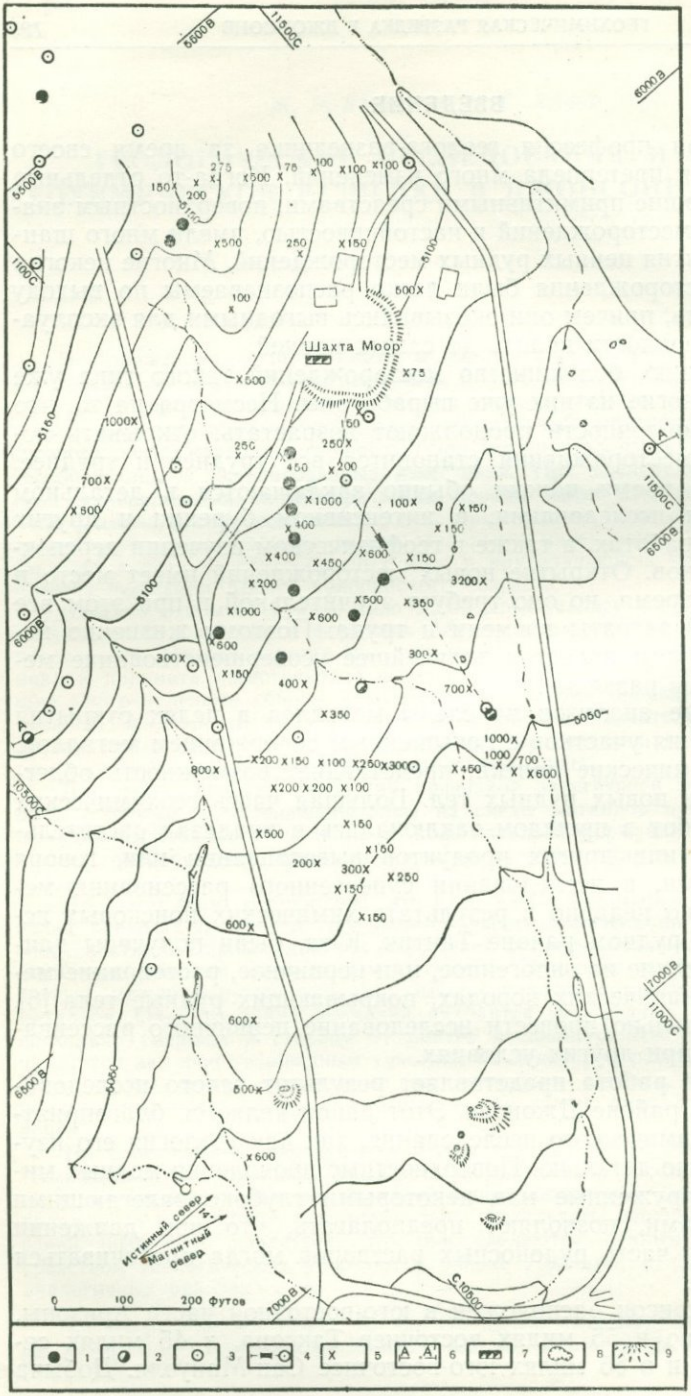
Прекрасная профессия геолога-разведчика за время своего существования претерпела много изменений. Когда-то отдельные лица, обладавшие примитивными средствами, поверхностным знанием рудных месторождений и настойчивостью, имели много шансов для открытия ценных рудных месторождений. Многие некогда открытые месторождения были легко распознаваемы по выходу на поверхность, причем они оказывались выгодными для эксплуатации от поверхности вплоть до самых корней.

К сожалению, большинство месторождений такого типа уже открыто, а многие из них уже выработаны. Несмотря на то, что нужды промышленности продолжают возрастать, открывать новые рудные месторождения становится все труднее и труднее. В настоящее время поиски обычно заключаются в детальном геологическом исследовании, в интенсивном бурении и других разведочных работах, а также в геофизическом изучении перспективных участков. Открытие новых месторождений имеет место и в настоящее время, но оно требует значительной и при этом все возрастающей затраты времени и труда. Поэтому жизненно необходимым делом является дальнейшее усовершенствование методики поисков разведки.

Применение анализов на следы металлов в целях открытия и оконтуривания участков с повышенным содержанием металлов, то есть геохимические поиски, представляет возможность облегчить открытие новых рудных тел. Большая часть геохимических поисковых работ в прошлом заключалась в анализах растительности, почвы или других продуктов выветривания или, говоря иными словами, в исследовании супергенного рассеивания металлов. Однако недавно в результате химических поисковых исследований в рудном районе Тинтик, Юта, были получены данные, указывающие на гипогенное, или первичное, рассеивание металлов в вулканических породах, покрывающих рудные тела [6]. Крайне желательно провести исследование первичного рассеивания также и при других условиях.

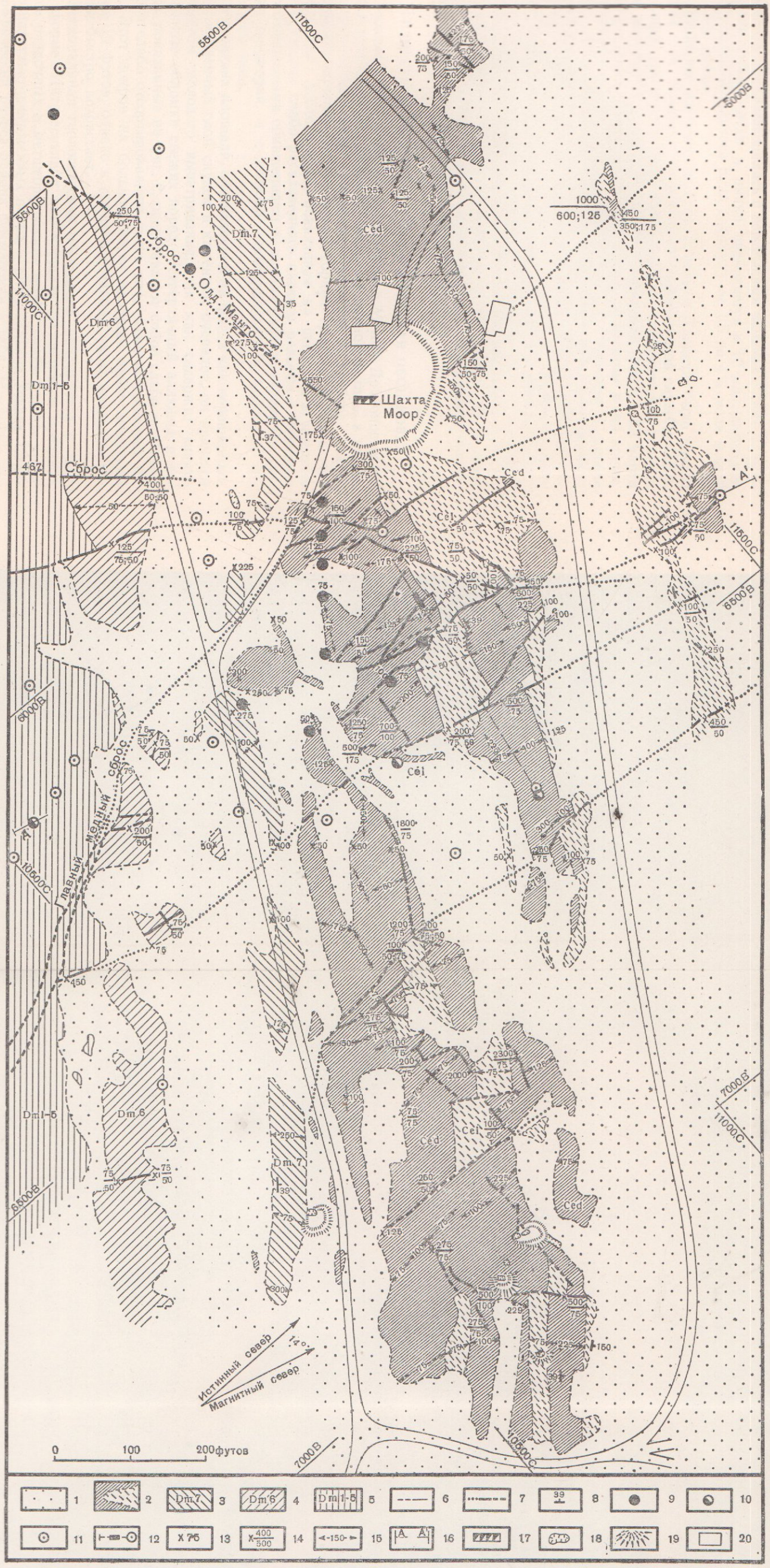
Настоящая работа представляет результат такого исследования в рудном районе Джонсон. Этот район является благоприятным для геохимического исследования, так как геология его изучена достаточно детально. Поверхностные проявления медных минералов, обнаруженные над некоторыми глубоко залегающими рудными телами, позволяют предполагать, что при движении к поверхности часть рудоносных растворов могла просачиваться прямо кверху.

Район Джонсон расположен в юго-восточной части Аризоны, приблизительно в 55 милях восточнее Таксона, в 45 милях севернее Бисби и в 55 милях юго-восточнее Сан-Мануэля. Добыча



Ф и г. 1. Топографическая карта рудного тела Моор, показывающая скважины алмазного бурения и данные геохимического изучения почвы.

Горизонтали проведены через 10 футов. Отметки — от уровня моря. Топография составлена Ж. Купером, А. Дисброу и Л. Сильвером, Геологическая служба США. *1* — вертикальные алмазно-буровые скважины, подсекающие руду мощностью более 5 футов; *2* — вертикальные алмазно-буровые скважины, подсекающие руду мощностью максимально 1 фут; *3* — вертикальные алмазно-буровые скважины подсекающие руду мощностью менее 1 фута; *4* — наклонные алмазно-буровые скважины с проекцией точек пересечения руды; *5* — пробы почвы, содержащие 0,015% металла; *6* — линия разреза; *7* — глубокие шахты; *8* — ямы и мелкие шахты; *9* — отвалы.



Фиг. 2. Геологическая карта рудного поля Моор, показывающая скважины алмазного бурения и данные геохимического изучения коренных пород.

1 — аллювий и наносы; *2* — известняк Эскаброса (Cel — известняк, Ced — доломит); *3—5* — формация Мартин [*5* — Dm*1-5*, недифференцированные тактиды (серии 1—5); *4* — Dm6, доломит и тремолитовый известняк (серия 6); *5* — Dm7, роговик (серия 7)]; *6* — контакты места схематического картирования (показаны пунктиром); *7* — сбросы; *8* — простирание и падение пластов; *9* — вертикальные алмазно-буровые скважины, подсекающие руду мощностью более 5 футов; *10* — вертикальные алмазно-буровые скважины, подсекающие руду мощностью от 1 до 5 футов; *11* — вертикальные алмазно-буровые скважины, безрудные или подсекающие руду мощностью не более 1 фута; *12* — наклонные алмазно-буровые скважины с проекцией точек пересечения руды; *13* — пробы пород, содержащие 0,0075% металла; *14* — две пробы пород, содержащих 0,04% рудного металла в зоне сброса и 0,005% рудного металла в нетрещиноватой боковой породе; *15* — пробы пород, собранные вдоль линии, показывающей содержание 0,015% рудного металла; *16* — линии разреза; *17* — глубокие шахты; *18* — ямы и мелкие шахты; *19* — отвалы; *20* — строения.

Зак. 1669.

руд в районе производилась с перерывами начиная с 1881 г.; суммарная добыча меди и цинка оценивается в 10 млн. долларов. В большинстве случаев руда содержит от 1,5 до 4% меди и от 2 до 15% цинка.

Детальное изучение геологии площади Джонсон было начато в 1944 г. Ж. Купером, сотрудником Геологической службы США. Л. Хафф, работник отделения Управления геохимических поисков этой же службы, посетил этот район 4 февраля 1948 г. и 22 марта 1949 г. Пробы почвы и коренных пород, отобранные в это время, и дополнительные пробы, отобранные Ж. Купером в апреле 1949 г., были проанализированы на примеси металлов. Анализы дали обнадеживающие результаты. Полевая работа по систематическому геохимическому изучению, результаты которого изложены в настоящей статье, была выполнена Ж. Купером и Л. Хаффом совместно между 12 октября и 6 ноября 1949 г. Ж. Купер является ответственным за геологическое картирование и геологическую интерпретацию материалов, а Л. Хафф — за химические анализы; отбор проб и геохимическая интерпретация производились Купером и Хаффом совместно.

ФИЗИОГЕОГРАФИЧЕСКАЯ И ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ОБСТАНОВКА

Рудный район Джонсон расположен в Малых Драконовых горах, в хребте длиной около 10 миль и шириной 6 миль, в пределах физиографической провинции Бассейнов и Хребтов. Месторождения находятся в основании горной гряды. Площадь геохимического исследования, показанная на фиг. 1 и 2, представляет участок слабо расчлененного низкого рельефа с довольно многочисленными обнажениями. С запада участок ограничен холмами предгорий, а с востока — аллювиальными выносами пустынного типа.

В пределах площади, обозначенной на фиг. 2 как коренная порода, почвенный слой скуден и каменист, очевидно, он является продуктом молодого выветривания, так как содержит многочисленные обломки свежих пород. Четвертичный аллювий и наносы, показанные на фиг. 2, представляют собой слабо расслоенную и слабо отсортированную смесь ила, песка и угловатых галек. Этот покров на большей части площади имеет мощность менее 10 футов, однако к северо-восточному краю мощность покрова быстро возрастает.

Региональная геологическая обстановка описывается в сжатой форме. Интересующая нас площадь находится в пределах пояса осадочных и метаморфических пород, окаймляющих крупную интрузию изверженных пород — шток каньона Техаса. Стратиграфический разрез района суммирован в табл. 1.

Таблица 1

ОБЩИЙ СТРАТИГРАФИЧЕСКИЙ РАЗРЕЗ РАЙОНА ДЖОНСОН, АРИЗОНА

	Мощность в футах
Четвертичный и третичный: аллювий	0—550+
Несогласие	
Каменноугольный	
Известняк Нако	1050
Безымянный известняк	140
Известняк Эскаброса	585
Девонский	
Формация Мартин	240
Перерыв в отложениях	
Кембрийский	
Формация Абриго	685
Кварцит Болса	20—335
Несогласие	
Докембрийский	
Поздний докембрий	
Группа Апах	
Кварцит Дриппинг-Спринг	300
Конгломерат Барнес	3—15
(Силлы диабазов более раннего возраста по сравнению с формацией Болса мощностью 50—150 футов обычно разделяют сланцы Пионир и конгломерат Барнес)	
Сланцы Пайнал	260
Конгломерат Сканлан	0—30
Несогласие	
Древний докембрий	
Сланцы Пайнал	?

Древние докембрийские сланцы Пайнал обнажаются в километре юго-западнее Джонсона и состоят из сильно метаморфизованных полевошпатовых песчаников, илистых осадков и вулканических пород, интрудированных различными изверженными породами. Более молодые докембрийские формации залегают на сланцах со значительным угловым несогласием. Палеозойские породы залегают в основном согласно с молодыми докембрийскими породами, хотя региональные соотношения указывают на некоторые местные несогласия. Близ Джонсона обнажаются породы палеозойского возраста; последние простираются к северо-западу и падают к северо-востоку под углом 20—40°. Дислокация палеозойских формаций, повидимому, имела место во время ларамийских горообразовательных движений, относящихся к позднемеловому и раннетретичному времени, так как в других частях

Малых Драконовых гор и на окружающей площади нижнемеловые осадочные породы (группы Бисби) смяты в складки совместно с более древними породами.

Шток каньона Техаса интрудировал позднее деформации пород в посленижнемеловое время, так как местами последний прорывает складчатые палеозойские и мезозойские породы. Шток сложен порфиритовым кварц-биотитовым монцонитом, содержащим заметные фено-кристаллы микроклина. Дайки аплита и лампрофира, являющиеся, вероятно, диференциатами кварц-монцонитовой магмы, интрудировали в кварцевый монцонит и в окружающие породы. Рудные месторождения в Джонсоне приурочены к этому интрузивному циклу. На основании соображений, приведенных в другой работе ([1], стр. 35—36), можно считать, что рудоотложение следовало за интрузией лампрофиров, являющихся самым молодым членом интрузивной серии.

Обнаженная часть штока каньона Техаса имеет форму грубого овала длиной 7 миль и шириной 4 мили. Один конец овала находится в докембрийских породах, в полумиле юго-западнее Джонсона. Можно предполагать подземное расширение штока в рудном районе по следующим соображениям: а) длинная ось интрузивного тела направлена на северо-восток, в сторону минерализованной площади; б) северо-восточное окончание тела имеет необычно неправильный контакт, который может быть истолкован как результат погружения «крыши» интрузии на глубину под умеренными углами; в) отдельные обособленные блоки кварцевого монцонита, находящиеся в одном месте близ центра рудного района, объясняются не переносом их из какого-либо известного отдаленного обнажения, а тем, что на площади, покрытой аллювием, когда-то обнажались апофизы штока; г) кварцевый монцонит обнажается вдоль западного склона невысокого хребта, сложенного коренными породами в двух милях северо-восточнее рудного района; д) наблюдаемые изменения палеозойских формаций в рудном районе характерны для контактных зон интрузий вообще, и, кроме того, измененные породы распределяются таким образом, что указывают на упомянутое выше расширение интрузивного тела. Однако на площади рудной минерализации кварцевый монцонит не подсекался ни горными работами, ни буровыми скважинами.

ГЕОЛОГИЯ РУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Общие особенности

Медно-цинковые месторождения Джонсон являются пирометасоматическими замещениями благоприятных пластов известняка по трещинам, секущим эти пласты, и в непосредственной

близости от последних. Более 95% руды добывают из пластов верхней части среднего члена формации Абриго (табл. 2). Некоторые рудные тела являются пластообразными залежами, имеют мощность от 3 до 20 футов и длину до нескольких сот футов. Наиболее крупные месторождения представлены трубами, имеющими в поперечном сечении более или менее хорошо выраженную овальную форму с длинной и средней осями, расположенными в плоскости пластов. Трубы местами переходят в залежи типа «манто», если их длинная ось располагается под большим углом к падению пластов. Наиболее значительное по величине рудное тело из числа отрабатываемых в районе имело 1500 футов в длину, от 30 до 100 футов в ширину и от 5 до 40 футов мощности и, кроме того, сопровождалось несколькими ответвлениями пластового типа.

Породы рудного района простираются к северо-западу и падают к северо-востоку в основном под углом 40°. Они секутся тремя основными системами сбросов и трещин: хорошо выраженной системой, простирающейся к северо-востоку под азимутом 5—30° и падающей под углом 60—80° к юго-востоку, которая называется северо-восточной системой; менее хорошо выраженной, но имеющей важное значение системой, простирающейся приблизительно к востоку и падающей к югу под углом 30—60° (восточная система) и сравнительно слабо выраженной системой, простирающейся к северо-западу под углом 10—45° и падающей к юго-западу или северо-востоку под углом более 65° (северо-западная система). Некоторые второстепенные трещины простираются в основном параллельно восточной системе, но падают под углом более 60° к югу. За некоторыми исключениями, имеющими место для восточной и северо-западной систем, сбросы относятся к нормальному типу. Смещения по большей части сбросов колеблются в пределах от нуля до нескольких футов; для некоторых же сбросов, в том числе и для Главного медного сброса (проходит северо-западнее площади геохимического исследования, фиг. 2), смещения достигают 100 футов.

Большинство сбросов являются дорудными, хотя движения вновь повторялись во время и после рудоотложения. Тот факт, что сбросы каждой системы локализуют руду в том или ином участке района, указывает на их дорудные образования. Например, рудная труба, имеющая большое промышленное значение, вырабатывалась несколько южнее площади, показанной на фиг. 2, вдоль пересечения сброса 467 (северо-восточного) с благоприятными пластами верхней части среднего члена формации Абриго. В других местах района маломощные рудные жилы секут пласты пород как в направлении, параллельном восточной системе, так и в направлении, параллельном западной системе. Таким образом, считают, что восточная система имеет большое

значение в локализации залежей типа «манто», так как обе известные в районе залежи этого типа приурочены к благоприятным пластам верхней части среднего члена формации Абриго, расположенным вблизи сбросов восточной системы и параллельно последним. Это соотношение едва ли можно считать случайным, скорее оно указывает на то, что руда была локализована незаметными мелкими трещинами, связанными с большими трещинами восточной системы. Для некоторых трещин северо-восточной системы, на основании пересечения более раннего брекчированного кварцевого выполнения позднейшим небрекчированным кварцем, устанавливается, по крайней мере, два периода сбросовых движений, каждый из которых сопровождался привносом кремнезема. Относительные движения по различным системам сбросов устанавливаются в одном месте на руднике Рипаблик. Здесь хорошо заметные трещины северо-восточной системы, выполненные жильным кварцем мощностью 3 фута, секутся и немного смещаются трещинами восточной системы. Но позднейшие движения приоткрыли северо-восточные трещины по обе стороны от восточных трещин, и эти новые трещины также были выполнены кварцем.

На послерудные сбросы указывают обломки руды, заключенные в тектонической глинке некоторых сбросов. «Смещения» рудных тел вдоль сбросов не являются надежными критериями наличия послерудных сбросов ввиду того, что стратиграфический контроль рудоотложения был настолько значительным, что уже после прекращения движения по сбросам одни и те же пласты могли быть минерализованы по обе стороны от плоскости смещения.

Первичная руда состоит из следующих минералов, находящихся в различных пропорциях: халькопирита, сфалерита, борнита и пирита, незначительного количества шеелита и следов молибденита среди жильных кальциевых силикатов, калиевого полевого шпата, кальцита и кварца. Наиболее широко распространенными известковыми силикатами являются гранат, диопсид и эпидот, местами встречаются везувиан и волластонит. Минералы зоны окисления, достигающей в среднем глубины 50 футов, представлены хризоколлой, малахитом, теноритом, самородной медью, каламином и аурихальцитом. Имеются некоторые указания на то, что медь выщелачивается из зоны окисления, но почти нет никаких указаний на то, что последняя переотлагается ниже, в зоне вторичного обогащения. Окисленные руды отрабатывались в ранние периоды разработки месторождений; почти все руды, отрабатываемые в последние годы, представлены первичными разностями.

Первичная минерализация разделяется на две стадии: первичную, метаморфическую, и более позднюю, метасоматическую.

Метаморфическая стадия, которая может быть названа также термальной, или стадией метаморфизма без привноса нового вещества, захватила большую площадь пород близ Джонсона; эти породы являются, повидимому, кровлей монцонитового штока каньона Техас. Метаморфизм определялся повышенной температурой, сопровождался выносом двуокиси углерода и химической перегруппировкой других составных частей породы. Мономинеральные породы, подобные кварциту, чистому известняку и чистому доломиту, в основном перекристаллизовывались без образования новых минералов, тогда как породы, подобные глинистому сланцу и смешанным известковым или доломитовым осадкам, претерпевали в основном изменения в минералогическом составе и структуре. При этом глинистые сланцы превращались в афанитовые роговики, смешанные известковые осадки — в зернистые известково-силикатные породы, а смешанные доломитовые осадки — в зернистые известково-магнезиальные силикаты.

Результаты геохимических поисковых исследований, приведенные ниже, свидетельствуют о том, что содержание металлов связано с составом породы, который, таким образом, также должен учитываться при интерпретации геохимических данных. Стратиграфический разрез, показывающий литологический состав пород вблизи месторождения, может служить основой для интерпретации геохимических данных и вспомогательным средством при расшифровке структуры месторождения (табл. 2). Названия различных серий пород в табл. 2 приведены в скобках. Некоторые серии, подобные «роговиковому маркирующему горизонту» в верхней части формации Мартин, присутствуют повсеместно. Другие, подобные пластам кварцита формации Абриго, установлены только в отдельных местах; серии, подобные «нижнему серпентиновому маркирующему горизонту», представляют собой местные значительные концентрации таких типов пород, которые в других частях разреза встречаются только в незначительных количествах.

Как показывает вышеприведенный разрез, мощность формаций Абриго и Мартин несколько меньше, чем соответствующая мощность, измеренная за пределами метаморфизованной площади и указанная в табл. 1. Считают, что это сокращение мощности обусловлено уменьшением объема пород из-за выноса двуокиси углерода и образования сравнительно плотных силикатов во время метаморфизма. Мощность пород в пределах метаморфической площади изменяется вместе с изменением количества карбоната в породах. Мощность некоторых пород силикатных фаций приблизительно на 30% меньше, чем мощность соответствующих пород карбонатных фаций. Сокращение мощности должно сопровождаться соответствующим приспосабливанием структуры участка и образованием сбросов. Хотя в настоящее время

Таблица 2

ОБОБЩЕННЫЙ РАЗРЕЗ ПЛОЩАДИ МЕТАМОРФИЧЕСКИХ ПОРОД В ДЖОНСОНЕ

	Мощность в футах
Известняк Эскаброса	
Измененные известняки и доломиты, местами содержащие желваки окремненного известняка	300+
Доломит	150
Формация Мартин	
Роговик светлосерой окраски с рассеянным пиритом, состоящий главным образом из диопсида, тремолита и ортоклаза (Dm 7, или „роговиковый маркирующий горизонт")	30
Доломит, содержащий местами стилолит (Dm 6, или „стилолитовый доломит")	85
Известняк, содержащий некоторое количество тремолита и серпентина, на поверхности выветривания заметны метажеоды (Dm 5, или „верхний серпентиновый маркирующий горизонт")	10
Белый тактит, зернистый, почти на 75% сложенный диопсидом (Dm 4)	50
Кварцит, содержащий некоторое количество диопсида (Dm 3, или „кварцитовый миркирующий горизонт")	5
Роговик светлосерый, состоящий в основном из диопсида, хлорита и ортоклаза (Dm 2)	8
Более или менее обогащенный известью доломит, обычно содержащий незначительное количество хлорита и других силикатов (Dm 1)	25
Общая мощность формации Мартин	213
Формация Абриго	
Верхние члены	
Кварцит, содержащий некоторое количество диопсида (серия Абриго № 10)	3
Белый тактит, зернистый, обогащенный диопсидом (серия Абриго № 9)	12
Известняк, на отдельных участках содержащий выделения форстерита или серпентина размером 2—3 *см* („нижний серпентиновый маркирующий горизонт", часть серии Абриго № 9)	12
Белый тактит, зернистый, обогащенный диопсидом и ортоклазом (серия Абриго № 8 и часть серии № 9)	63
Кварцит, содержащий некоторое количество диопсида (серия Абриго № 7)	4
Белый тактит, зернистый, обогащенный диопсидом и ортоклазом (серия Абриго № 6)	24

Продолжение табл. 2

Средние члены	
Переслаивающиеся известняк и роговик, обычно гранатизированные и местами содержащие руду (серия Абриго № 5, или „рудные пласты“)	50
Известковистый песчаник, обычно гранатизированный (серия Абриго № 4)	26
Известняк с большим количеством неправильных частиц темного роговика, местами гранатизированного (серии Абриго №№ 2 и 3, или „волнистые пласты“)	172
Нижние члены	
Глинистый роговик, включающий редкие слои известняка или гранатового тактита (серия Абриго № 1, или „глинистый маркирующий горизонт“), мощность измерена за пределами метаморфизованной площади	300
Общая мощность формации Абриго	666

невозможно восстановить в деталях историю развития структуры, однако можно считать, что некоторые сбросы появились позднее метаморфизма, так как ранние метаморфические силикаты были раздроблены до периода рудообразования. Некоторые крупные рудные тела залегают вблизи краевых частей силикатных масс, где усадка благодаря сокращению объема должна была быть наиболее значительной и с наибольшей вероятностью могли образовываться раздробленные участки.

Метасоматическая, или рудная, стадия, которая следовала за метаморфической стадией, была, вероятно, приурочена к периоду понижения температуры. Рудные минералы в основном сопровождаются сравнительно низкотемпературными жильными минералами — хлоритом, железистым тремолитом, кальцитом и кварцем, замещающими ранее образованные диопсид, гранат и другие сравнительно высокотемпературные силикаты. Силикатные породы, залегающие в стороне от рудных тел, также содержат некоторые продукты регрессивного изменения температуры, которые обычно, но не всегда связаны со следами рудных минералов. Эти продукты изменения включают серпентин, образованный за счет форстерита, тремолит и кальцит, образованные за счет диопсида, и кварц и кальцит, образованные за счет волластонита. Разложение диопсида и волластонита является результатом обратных реакций по сравнению с теми, которые имели место во время метаморфической стадии.

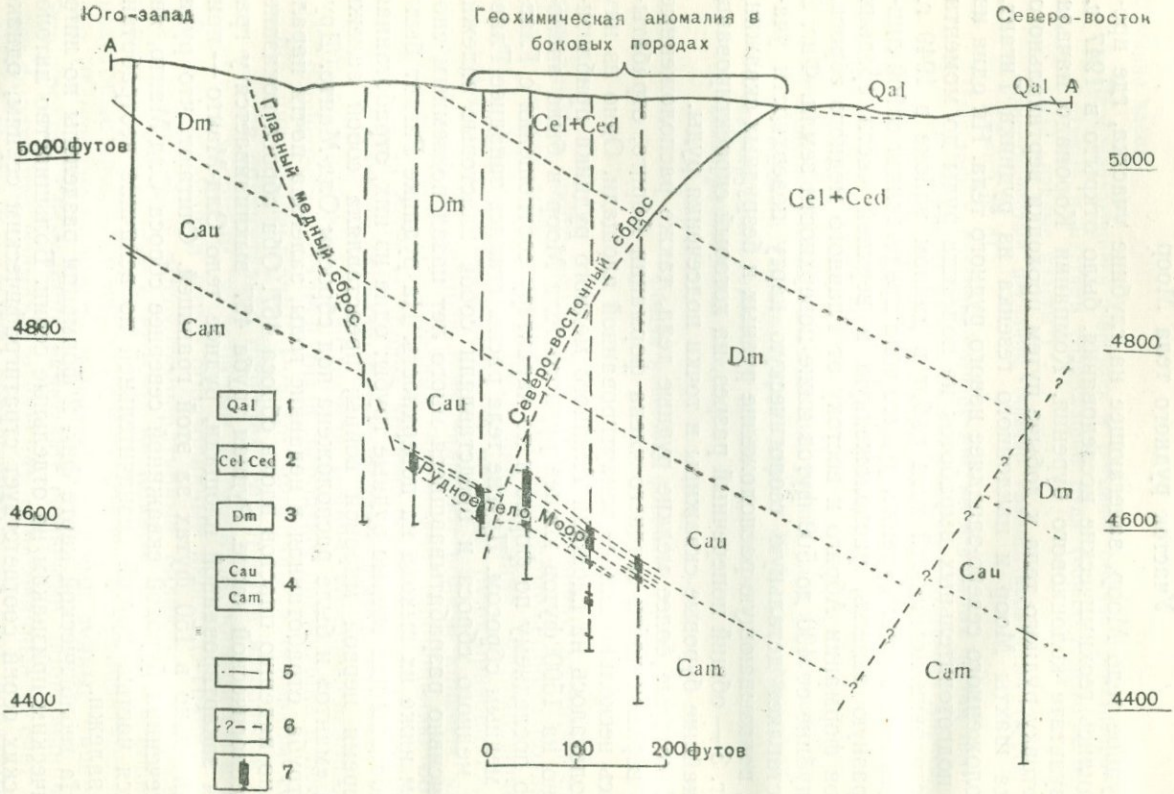
Участок рудного тела Моор

Рудное тело Моор, залегающее на глубине участка, где производились геохимические исследования, было открыто в 1947 г. в результате колонкового бурения. Компания Коронадо начала подготовку рудного тела к добыче путем проходки вертикального ствола шахты Моор и наклонного гезенка из рудника Гигант, расположенного северо-западнее нового рудного тела. Ни одна из этих подготовительных выработок не подсекла руды до момента приостановки компанией всех работ в данном районе в 1949 г.

Как показывает бурение, рудное тело представляет собой линзообразную залежь, расположенную в верхней части средних членов формации Абриго к востоку от Главного медного сброса, на глубине от 400 до 500 футов ниже поверхности земли. Фиг. 2 представляет детальную геологическую карту поверхности участка, показывающую расположение рудных и безрудных скважин, а фиг. 3 — общий поперечный разрез, на который спроектированы ближайшие буровые скважины и точки подсечения руды.

Некоторые более мелкие рудные тела, также расположенные близ верхней части среднего члена формации Абриго, отрабатывались несколько южнее закартированной площади. Одно из них располагалось на площади Главного медного рудника приблизительно на 1500 футов южнее рудного тела Моор и было аналогично последнему по форме и по характеру соотношения с Главным медным сбросом. Другие тела располагались западнее Главного медного сброса и представляли собой пластовые залежи, интенсивно разрабатывавшиеся много лет назад подземным способом ниже их выхода на поверхность. На руднике Гигант были отработаны две слепые рудные трубы: одна из них, отработанная во время первой мировой войны, представляла собой залежь типа «манто» и была расположена под сбросом Олд-Манто. Другая труба, отработанная в недавние годы, залегала почти параллельно падению пластов вдоль сброса 467. Оба сброса показаны на геологической карте. Рудная труба 467 выклинивается у границы закартированной площади, рудное тело Олд-Манто — приблизительно в 150 футах за этой границей. Считают, что руда, подсеченная буровой скважиной севернее сброса Олд-Манто, является частью другой незначительной по величине неотработанной залежи.

На геологической карте фиг. 2 формации разделены по литологическим признакам на отдельные серии. Большинство литологических серий соответствует стратиграфическим сериям, однако на некоторых участках новые разновидности пород были образованы в результате местных изменений пластов доломита. Дедоломитизация явилась результатом реакции кремнезема и доломита и сопровождалась образованием кальцита и богатых магнезией



Фиг. 3. Общий поперечный разрез по линии, показанной на фиг. 1 и 2.

Отметки от уровня моря. *1* — аллювий; *2* — известняк Эскаброса; *3* — формация Мартин; *4* — формация Абриго Cau — верхний член, Cam — нижний член); *5* — сбросы (места схематического картирования показаны пунктиром); *6* — предполагаемые сбросы; *7* — алмазно-буровые скважины, подсекающие руду.

силикатов, обычно тремолита и реже форстерита или продукта его изменения — серпентина. Ни в одном пункте района Джонсон не наблюдалось обратного явления — доломитизации, хотя последняя является обычным для многих других рудных районов.

В пределах рудного поля Моор пласты пород простираются к северо-западу и падают к северо-востоку под углом 30—40°; отклонение наблюдается лишь в широкой сухой долине, проходящей вдоль северо-восточной границы закартированной площади, где падение пластов более пологое, а простирание показывает местные отклонения. Главный медный сброс северо-западного направления с опущенным восточным крылом является наиболее значительным сбросом в районе. К востоку от него, вблизи рудного тела, породы раздроблены сбросами и трещинами различной ориентировки. Трещины особенно многочисленны на треугольной площади между Главным медным сбросом и сбросом северного простирания, который ответвляется от последнего приблизительно в 850 футах к югу от ствола шахты Моор. Другая аналогичная площадь, отделенная от первой полосой сравнительно слабо трещиноватой породы шириной около 200 футов, приурочена к известнякам Эскаброса и располагается близ восточной границы закартированной площади. О значительных перемещениях блоков пород по сбросам на этой площади можно судить по смещениям слоев известняка формации Эскаброса, но в породах формации Мартин следы смещений не наблюдаются. Это неожиданное соотношение может являться следствием или затухания амплитуды сброса, или выклинивания его по простиранию, как это показано на карте. Третий участок, содержащий большое количество трещин, находится в сотне футов к западу от Главного медного сброса, вблизи пункта с координатами 11600С, 5700В; некоторые другие сбросы не показаны на карте, чтобы оставить место для нанесения геохимических данных.

На площади геохимического исследования к востоку от Главного медного сброса наиболее древние сбросы простираются приблизительно на восток и падают к югу под углами от 30 до 60°. Эти восточные сбросы обычно выполнены маломощными жилами кварца, содержащими окислы железа и следы медных минералов. Многие сбросы, которые секут и смещают восточные сбросы, простираются в пределах от СВ 45° до СЗ 20° и, таким образом, заполняют пробел между северо-восточной и северо-западной системами. Эти сбросы относятся к нормальному типу, падают к востоку или к западу под углами больше 60° и представлены зонами брекчий и рассланцованных пород. Хотя некоторые из них местами носят следы окремнений и ожелезнения, в целом они менее интенсивно окремнены, чем сбросы восточного простирания.

Типичные северо-восточные сбросы обычно выражены в виде мелких трещинных жил, содержащих ортоклаз, флюорит,

кальцит и рудные минералы — халькопирит, борнит, сфалерит и местами тетраэдрит и галенит. На площади геохимического исследования такие жилы не наблюдались.

На геологической карте (фиг. 2) показаны крупные сбросы, но не показаны мелкие трещины в блоках, заключенных между сбросами. Количество таких мелких трещин неодинаково в различных местах. Они шире развиты в доломите, чем в известняке, вероятно потому, что доломит является более хрупким материалом, в то время как известняк при деформации может подвергаться перекристаллизации или пластическому течению. Повидимому, имеются все переходы от площадей, не содержащих других видимых трещин, кроме редких трещин отдельности, к площадям, где трещиноватые участки непосредственно сливаются с интенсивно рассланцованным материалом сбросовой зоны. Сброс, хорошо выраженный в одном месте, в другом месте может переходить в слабо выраженную широкую зону трещиноватых пород. Бóльшая часть смещений в таких участках происходит по всей мощности раздробленных пород, а не вдоль резко выраженной плоскости сброса. Многие из местных сбросов, показанных на геологической карте, более или менее постоянно локализуются в зонах интенсивной трещиноватости. В общем густота сбросов является показателем и густоты мелких трещин.

Поперечный разрез (фиг. 3), построенный на основании данных алмазного бурения, не дает достаточно данных для расшифровки структуры в деталях. Большой сброс в северной части разреза проведен на основании совершенно очевидного отсутствия пород верхних серий формации Мартин в керне буровых скважин, пробуренных на этом участке. Сброс может являться продолжением сбросовой зоны восточного простирания, обнажающейся вблизи пункта с координатами 11640С, 5750В, которая характеризуется приблизительно такими же смещениями. О характере этих смещений можно судить по данным буровой скважины, пробуренной в 300 футах к северо-западу от ствола шахты Моор.

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Рудное поле Моор было выбрано в качестве объекта детального геохимического изучения потому, что для него имеется больше данных о подземном строении, полученных в результате колонкового бурения, и потому, что породы на поверхности этого участка не очень сильно дислоцированы, а участок не занят горными отвалами и постройками. Кроме того, известняк Эскаброса здесь хорошо обнажен над рудным телом, а так как эта формация среди других формаций района литологически наиболее однородна, то геохимические данные, полученные для нее, проще расшифровывать.

Методика опробования

Первые пробы были взяты с целью выяснения различий в содержании металлов между выветрелой на поверхности и невыветрелой породами. Для этого в каждом из 11 пунктов было отобрано по две различные пробы, одна из которых состояла из 5—10 обломков выветрелой породы, а другая — из обломков внутренних невыветрелых частей последней. Анализы этих проб, приведенные в табл. 3, показывают незначительные отличия или отличия, не превышающие величины погрешности анализов. Это свидетельствует о том, что выветривание пород оказывает слабое влияние на изменения в содержании металлов.

Таблица 3

СРАВНИТЕЛЬНЫЕ СОДЕРЖАНИЯ МЕТАЛЛОВ В ВЫВЕТРЕЛЫХ И НЕВЫВЕТРЕЛЫХ ПОРОДАХ

Координаты пунктов отбора проб		Тип породы	Общее содержание рудного металла в десятитысячных долях процента	
С	В		невыветрелые породы	выветрелые породы
10 850	6190	Роговик	250	(250 (300
10 885	6160	Доломит	(75 [1] (125	(200 (200
10 940	6160	»	50	50
10 965	6130	»	50	50
11 040	6140	»	50	75
11 090	6130	»	(100 (100	100
11 105	6055	»	75	(50 (100
11 145	6115	»	75	(50 (75
11 190	6105	Известняк	50	50
11 230	6065	»	50	50
11 315	6080	»	50	50

[1] Здесь и в дальнейшем скобки указывают на два различных анализа одной пробы.

В целях экономии времени все последующие пробы отбирались без учета количества продуктов выветривания. Нижеприведенные анализы показывают, что это практически не влияет на систематические изменения содержания металлов в пробах.

Сборные пробы, состоящие из десятка образцов каждая, отбирались на интервале в 50 футов вдоль трех поперечных профилей. Анализы этих проб, приведенные на фиг. 2, позволяют предполагать, что сильно трещиноватые породы обладают повышенным содержанием металлов. Повидимому, это объясняется лучшими условиями движения рудоносных растворов по сбросам и трещинам.

В целях дальнейшего исследования влияния трещиноватости на концентрацию металлов следующая серия проб была отобрана попарно — одна проба из сильно трещиноватой или брекчированной породы непосредственно из зоны сброса, другая — из наименее трещиноватой породы на расстоянии не более 6 футов от сброса. Таким образом, каждая пара проб представляла крайние члены — наиболее и наименее сильно трещиноватых пород, расположенных в непосредственной близости друг от друга. Анализы этих проб (фиг. 2) со всей определенностью показывают, что степень развития трещин сильно влияет на содержание металлов в породах. Результаты анализов показывают также, что если пробы трещиноватых и нетрещиноватых пород не будут представлены в той же самой пропорции, которая имеет место на выходе, то в результате этого может возникнуть погрешность опробования, способная исказить реальные пространственные закономерности в изменении содержания металлов.

Заключительная серия проб была отобрана с учетом необходимости избежать такой погрешности с целью получения данных, характерных для изучаемой площади в целом, и также с целью выявления аномалий рудных металлов в смещенных блоках пород. Мелкие обломки породы отбирались через каждые несколько футов вдоль профилей, пересекающих сбросы. Непосредственно из зон сбросов обломки пород не отбирались, за исключением участков, представленных характерными породами. Большинство проб содержало от 20 до 30 обломков пород, взятых вдоль профиля на отрезке, приблизительно равном 50 футам. Результаты анализов этих проб также приведены на фиг. 2.

Пробы почвы отбирались ниже слоя галек и растительных остатков мощностью 1—2 дюйма, причем почва соскабливалась с поверхности земли. Пробы почвы были пропущены через сита размером 2 меш, изготовленные из нержавеющей стали и алюминия. Отбор проб производился главным образом на невысоких холмах, где почвенный слой явно образовался за счет местной породы.

Анализ проб

Обычно пробы отбирались утром и анализировались во вторую половину дня, так что результаты анализов, полезные для ориентировки в дальнейшем отборе проб, были готовы уже на

следующее утро. Пробы весом около 10 *г* перед анализом дробили в тонкий порошок при помощи железной ступки и пестика. Пробы почвы не требовали такого дробления. Было установлено, что за 8-часовой рабочий день можно отобрать, обработать и проанализировать 25—30 проб. Для отбора и анализа проб почвы требуется меньше времени.

В поле применяли методику анализов, являющуюся разновидностью общей методики анализов «тяжелых металлов» [4]. Приблизительно $^1/_3$ *г* пробы отмеряли мерной колбой, растворяли в 4 *мл* азотной кислоты концентрации 1 : 3, раствор доводили до кипения и поддерживали в таком состоянии в течение 10 мин. При анализе отмечали характер пены, количество осадка и обесцвечивание, обусловленное присутствием железа. На основании этих признаков можно было сделать грубую оценку количества кальцита, доломита, нерастворимых силикатов и железа в каждой пробе. Определения производились таким образом во всех случаях, однако следует заметить, что буферная смесь, не содержащая солей плавиковой кислоты, создавала некоторые затруднения при анализировании проб почвы вследствие действия железа, окисляющего дитизон. Для того чтобы уменьшить возможность субъективного влияния на результаты колориметрического определения содержания металлов в пробах, анализы производились таким образом, что для аналитика во время производства анализа место взятия пробы оставалось неизвестным.

Надежность полевых анализов проверялась в лаборатории Геологической службы США в Денвере двумя различными способами: 1) повторением полевых анализов всех проб с применением более совершенной методики и 2) точным определением меди, свинца и цинка в 37 отдельных пробах, что было исполнено Г. Блюмом. Полевые анализы были повторены Ж. Шухом, применявшим анализ навесок проб с растворением их в царской водке. Чтобы избежать изменения валентности железа, определения производились в присутствии фторидов. При вышеописанных полевых испытаниях положительную реакцию дают одновременно медь, свинец и цинк, присутствующие в пробе. Поэтому результаты полевых анализов выражаются в миллионных долях «цинкового эквивалента», который соответствует 1 части цинка $+^1/_2$ части меди $+^1/_4$ части свинца. Сравнение результатов, полученных путем применения различных аналитических методов для 37 образцов, приведено в табл. 4. Для всех заключений и интерпретаций использовали данные, полученные в результате анализов с применением царской водки. В тех случаях, когда для одного образца имелось два определения, использовали среднюю округленную величину.

Из табл. 4 видно, что совпадение результатов, полученных различными аналитическими методами, вполне удовлетворительное

Таблица 4

СРАВНЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗОВ ПОРОД РАЗЛИЧНЫМИ АНАЛИТИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

(концентрации даны в десятитысячных долях процента)

Координаты пунктов отбора проб		Порода	Лабораторный метод			$Zn+\frac{1}{2}Cu+\frac{1}{4}Pb$	Полевой метод	
С	В		Cu	Pb	Zn		1 : 3 HNO_3	царская водка
Неметаморфизованная площадь		Известняк (Эскаброса)	10	10	10	17	50	50
		Доломит (Эскаброса)	10	10	20	27	75	50
		» »	10	10	15	22	75	75
		Доломит (Мартин, Dm 6)	10	10	25	32	75	75
		Глинистый сланец (Мартин, Dm 7)	10	10	20	27	50	50
		Песчанистый сланец (Мартин, Dm 7)	15	20	25	37	50	75
12 325	4950	Роговик (Dm 7)	140	10	35	107	150	75
11 880	5325	» »	40	10	20	42	100	75
11 515	5550	» »	115	10	110	170	100	250 150
11 240	5760	» »	115	10	40	100	200	100 125
10 850	6190	» »	410	10	35	242	400	300 250
10 840	6235	» »	100	10	25	77	50	100
11 310	5700	» »	20	10	24	36	75	75
11 005	6570	Известняк (Эскаброса)	20	10	10	22	25	50
11 145	6115	Доломит (Эскаброса)	10	10	20	27	150	50 75
10 850	6430	» »	10	10	20	27	50	50
11 050	6600	Зона сброса в доломите	190	10	165	262	400	250
11 050	6600	Нетрещиноватый доломит	15	10	40	50	125	50 75
11 400	5760	Доломит (Эскаброса)	10	10	10	17	50	50
11 110	6075	Зона сброса в доломите	35	110	120	165	400	125 150
11 195	6255	Зона сброса в известняке	15	10	15	25	50	50
10 600	6350	» » » »	40	10	20	42	75	75
10 840	6780	» » » »	1280	1500	1760	2775	800 1000	2200 2400
10 905	6455	» » » »	1100	1190	1060	1907	1000	2000 1600
10 840	6570	» » » »	680	8000	1550	3890	1200	—
10 375	6580	Зона сброса в доломите	15	10	20	30	75	75
11 205	6345	Доломит (Эскаброса)	150	10	490	567	700	500
10 855	6495	» »	10	10	25	32	75	50
11 425	5960	» »	15	10	40	50	75	50
11 595	5745	» »	40	10	85	107	200	100 125
11 665	6895	» »	220	10	60	172	250	100 75
10 790	6785	» »	20	10	50	62	150	75 75
11 050	6600	Почва близ сброса	640	30	1080	1407	1000	1000
11 410	5770	Почва на доломите	105	15	80	136	100	75 150
11 290	5680	Почва на роговике	380	20	140	335	150	275
11 055	6010	» » »	350	20	225	405	300	250
10 840	6010	» » »	460	25	170	406	400	100 200

и, кроме того, первичные полевые анализы являются достаточно точными для выявления существенных закономерных различий в содержании металлов в пробах.

Рудные металлы в коренных породах

Величины низших порядков. Некоторые рудные металлы входят в состав осадков во время их отложения. Количество металлов может увеличиваться или уменьшаться в процессе диагенезиса и циркуляции грунтовых вод. Количество металлов, накапливающихся в результате этих процессов в осадочных породах, составляет величину низших порядков (величину первичной концентрации). Первичная концентрация может быть различной в разных пластах и может изменяться также в пределах одного пласта, вне всякой связи с гидротермальными процессами рудоотложения.

Величины первичной концентрации рудных металлов стратиграфических серий, опробованных близ рудного тела Моор, были получены при опробовании тех же самых серий на северо-восточном склоне вершины Джонсон, приблизительно в одной миле западнее рудного тела Моор, на площади, где породы, повидимому, не претерпели изменений. Все пробы состояли из обломков пород, взятых через каждый фут вкрест простирания серии пород. Лабораторные анализы этих проб (табл. 4) показывают от 0,001 до 0,0015% меди, от 0,001 до 0,002% свинца и от 0,001 до 0,0025% цинка при общем «цинковом эквиваленте», не превышающем 0,004% во всех пробах. Соответствующие полевые анализы показывают 0,005—0,0075% «цинкового эквивалента».

Значение стратиграфии на площади минерализации. Это значение, повидимому, выражается в том, что рудные тела в районе Джонсон селективно замещают отдельные пласты пород. Имеющиеся геохимические данные свидетельствуют о том, что рассеянное количество рудных металлов аналогичным образом концентрировалось в определенных пластах и определенных типах пород. 175 проб коренных пород, включая пробы из зон сбросов, отобранные на метаморфизованной площади, были проанализированы на общий рудный металл (фиг. 2). Пробы известняка показали среднее содержание 0,0067% металла, пробы доломита — в среднем 0,01% пробы, роговика — в среднем 0,015%. Полученные результаты указывают на селективное накопление металлов в доломите и роговике. На противоположных сторонах сброса, разделяющего известняк и доломит, в пяти пунктах были отобраны пробы и получены следующие результаты:

Координаты пунктов отбора проб		Известняк	Доломит
С	В		
11 600	6022	125 225	350
11 660	6002	125	600
11 375	6035	50	75
10 823	6573	50	75
10 850	6595	50	75

Содержание металла в первых двух пунктах определенно выше первичного содержания и указывает на предпочтительное отложение металлов в доломите. Селективная концентрация металлов в определенных породах может быть следствием эффекта проницаемости или какого-либо другого неизвестного химического свойства. Для целей геохимического исследования, по крайней мере в районе Джонсон, объяснение этого явления не имеет значения, но оно заставляет считаться с тем, что содержание рудного металла в одном типе пород нельзя непосредственно сравнивать с содержанием этого металла в другом типе пород, более того, некоторые разновидности пород являются более чувствительными показателями площадей развития концентраций металлов, чем другие. Эти данные позволяют предполагать, что центр геохимической аномалии может быть выявлен путем последовательного испытания все менее чувствительных пород.

Значение стратиграфии не исчерпывается выделением общих литологических разновидностей, подобных известняку и доломиту. Пласт доломита, содержащий некоторое количество силикатов, образованных из желваков окремненного известняка, отличается особенно высоким содержанием рудных металлов. Один такой пласт, обогащенный желваками окремненного известняка, имеет мощность около 10 футов и прослеживается от сброса северо-восточного простирания, проходящего близ пункта с координатами 11225С, 6300В, до сброса, простирающегося на север и проходящего близ пункта с координатами 11060С, 6600В. Три разведочных шурфа было пройдено по этому пласту, содержащему отдельные видимые проявления медных минералов, особенно в связи с кремнистыми желваками. Опробование обломков породы вкрест простирания пласта, произведенное в местах отсутствия видимых выделений медных минералов, показало следующие содержания металлов: 0,05, 0,04 и 0,03%, что представляет максимальное значение по опробованному профилю. Отдельные кремнистые желваки, указывающие на присутствие того же

самого пласта, были обнаружены приблизительно в 150 футах северо-западнее пункта с координатами 10645С и 6985В. Этот участок также относится к числу немногочисленных участков закартированной площади, в пределах которых наблюдаются видимые рудные минералы.

Стратиграфические особенности приходится иметь в виду при всех исследованиях в районе. Расшифровка результатов исследований может быть правильной лишь с учетом особенностей состава пород отдельных мелких частей изученного стратиграфического разреза. Для дальнейших исследований можно предполагать, что верхние пласты, по крайней мере верхние пласты известняка Эскаброса, по результатам опробования будут сопоставимы с уже известными результатами для серий доломита и известняка, так как по своему составу они аналогичны последним. Нижние пласты, залегающие ниже серии стилолитового доломита, наоборот, представляют иную и гораздо более сложную серию, отличающуюся большим разнообразием литологических разновидностей пород. Кроме того, они претерпели существенные изменения в минералогическом составе на обширной площади, окружающей рудники, и нередко содержат некоторое количество видимых рудных минералов.

Концентрация в зонах сбросов. Концентрация рудных металлов в некоторых зонах сбросов является неоспоримым фактом, выявленным геохимическими исследованиями. Данные фиг. 2 показывают, что зоны сбросов содержат до 0,23% рудного металла, в то время как нетрещиноватый доломит, залегающий приблизительно в метре от сброса, содержит только 0,0075%, то есть величину низшего порядка. Концентрация металла отмечалась в каждом опробованном типе материала, выполняющем зону сброса. Опробованный материал был представлен брекчиями и сильно рассланцованными или слоистыми породами, в одних случаях содержащими, в других — не содержащими привнесенных кремнезема и железа. Мягкая тектоническая глинка, обнаруженная в некоторых горных выработках, на площади геохимического исследования не наблюдалась и поэтому не опробовалась. Количественная оценка, сделанная в процессе производства химических анализов и представленная в табл. 5, показывает, что в среднем сбросы, обогащенные нерастворимым веществом, железом и вторичным кальцитом, содержат большее количество металла, чем остальные, но что каждый вид материала, выполняющего сброс, может содержать как высокое, так и низкое количество металлов. Опыт позволяет сделать вывод, что сбросы, которые кажутся совершенно аналогичными друг другу во всех отношениях, могут обнаружить значительные колебания в содержании металла, от очень высокого до величин низших порядков.

Концентрация металлов не приурочена к какой-либо определенной системе сбросов, она может быть различной как для двух параллельных сбросов, так и для двух различных частей одного и того же сброса. Главный медный сброс содержит от 0,0075 до 0,06% рудного металла, другие сбросы также показывают аналогичные колебания в содержании металлов вдоль их простирания. Наибольшая концентрация металлов наблюдалась в маломощных окремненных и ожелезненных сбросах восточной системы. Последние в среднем обладают несколько более высокими содержаниями металлов, чем остальные. В общем случае привнесенные металлы представлены медью и цинком, но некоторые сбросы, кроме того, удивительно богаты свинцом (табл. 4). Те же самые металлы заключены и в видимых минералах, наблюдавшихся в кварцевых жилах вдоль северо-восточных сбросов.

Наиболее обычные минералы таких жил содержат медь и цинк, а минералы свинца наблюдаются лишь на отдельных участках.

Не удивительно, что зоны сбросов содержат повышенное количество тяжелых металлов. Полости сбросов, повидимому, служили проводящими каналами при движении минерализующих растворов, о чем можно судить по характеру залегания рудных тел (последние постоянно локализуются вдоль сбросов) и по характеру распределения видимых проявлений рудных минералов (последние постоянно приурочены к зонам сбросов). Главной проблемой поисково-разведочных работ является выяснение, какие трещины или какие части трещин служили выводными каналами для минерализующих растворов, и, таким образом, могли локализовать руду в благоприятных пластах. Концентрация рудных металлов в трещинах и в непосредственной близости от последних является, несомненно, надежным показателем участия их в процессе рудообразования в качестве выводного канала. Обнажение сброса 467 над рудным столбом 467 на руднике Гигант содержит видимые медные минералы; трещины в известняках Эскаброса, расположенные над крупным рудным телом рудника Рипаблик, также содержат видимые медные минералы, однако химические анализы отличаются гораздо большей чувствительностью и точностью по сравнению с визуальной оценкой сбросов-каналов по видимым рудным минералам. Так, при опробовании зоны Главного медного сброса была обнаружена единственная точка 11660 С, где наблюдались видимые медные минералы. Это единственное место сброса, которое можно считать благоприятным для разведки только на основании визуальной оценки. Но по химическим анализам, характеризующим сбросы по содержанию металлов, можно видеть, что некоторые сбросы с отсутствием видимых проявлений рудных минералов могут

Таблица 5

СООТНОШЕНИЯ МЕЖДУ СОДЕРЖАНИЕМ РУДНЫХ МЕТАЛЛОВ И ОСНОВНЫМИ СОСТАВНЫМИ ЧАСТЯМИ ПРОБ КАРБОНАТНЫХ ПОРОД

(в десятитысячных долях процента)

Пробы		Чистый или почти чистый карбонат				Нерастворимый осадок с отсутствием или с незначительным количеством железа				Нерастворимый осадок с железом			
		количество проб	минимум	максимум	среднее	Количество проб	минимум	максимум	среднее	количество проб	минимум	максимум	среднее
Пробы из зон сбросов	Карбонат, преимущественно кальцит	7	100	500	211	3	50	100	75	13	100	2300	698
	Карбонат, преимущественно доломит	11	75	275	125	10	75	600	252	16	75	1800	361
Пробы прилегающих пород	Карбонат, преимущественно кальцит	12	50	175	69	0				1	50	50	50
	Карбонат, преимущественно доломит	43	50	600	86	3	50	225	117	1	50	50	50
Пробы из пород по профилю	Карбонат, преимущественно кальцит	15	50	150	77	0				0			
	Карбонат, преимущественно доломит	56	50	500	106	9	50	400	164	0			

отличаться даже более высокими содержаниями металлов по сравнению со сбросами, заключающими такие проявления.

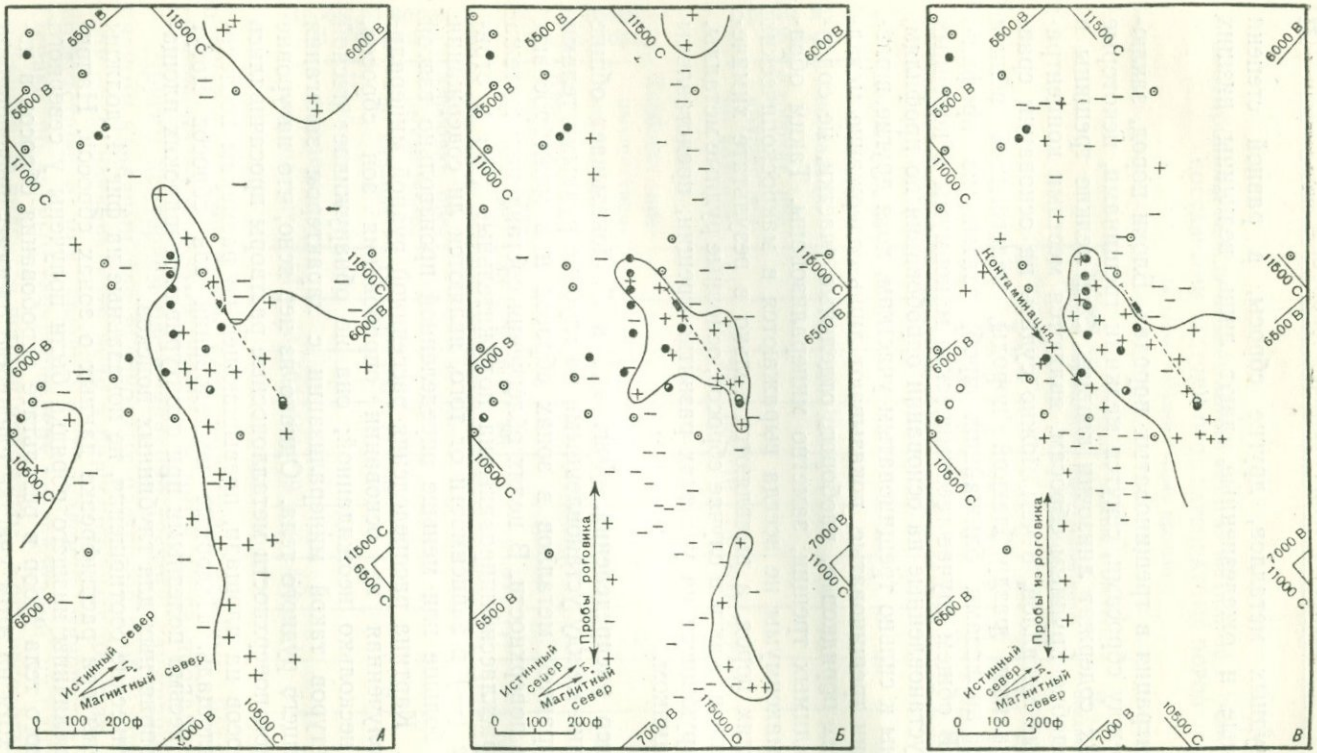
Другим критерием распознавания трещин, служивших проводящими каналами для рудоносных растворов и обладавших способностью локализовать руду в благоприятных пластах, является присутствие в них кварца и проявлений минералов железа. Однако, по данным геохимических исследований, ни один из этих критериев не является вполне надежным. Хотя некоторые окремненные и ожелезненные сбросы и показывают высокие концен-

трации рудных металлов, другие сбросы, в равной степени окремненные и ожелезненные, дают лишь величины низших порядков.

Концентрация в трещиноватых породах. Блоки пород, заключенные между сбросами, секутся мелкими трещинами, некоторые из которых содержат линзочки кварца. Эти мелкие трещины и линзы, подобно крупным сбросам, являются местами концентрации рудных металлов, о чем можно судить на основании сравнения анализов раздробленной породы, залегающей вблизи сброса, с анализами ближайших проб, взятых по профилю (фиг. 2). В общем случае геохимические максимумы в коренных породах, установленные на основании опробования по профилям, приурочены к сильно трещиноватым участкам, хотя другие, в равной степени трещиноватые, показывают лишь содержание металлов низших порядков и, наоборот, отдельные участки, не содержащие видимых трещин, заметно минерализованы. Таким образом, эти максимумы не всегда выражаются в макроскопических особенностях пород, а выявляются только в результате химических анализов. Как и в случае сбросов, основные рудные металлы, концентрирующиеся на участках развития трещин, представлены медью и цинком.

Характер распределения. Фиг. 4, *А* и *Б*, показывает общие соотношения между установленными на глубине рудными телами и концентрацией металлов в зонах сбросов и в межсбросовых блоках на поверхности. В целях облегчения составления чертежа анализы расклассифицированы на положительные (+) и отрицательные (—) в зависимости от того, являются ли содержания металлов больше или меньше определенной произвольно взятой величины. Картина распределения рассеянной рудной минерализации, полученная на основании опробования зон сбросов, является несколько неожиданной; она не обнаруживает тесной связи контуров такой минерализации с характером залегания нижележащего рудного тела. Однако из нее ясно, что на уровне современной поверхности металлоносные растворы просачивались вдоль сбросов на площади, превышающей по размерам исследованную площадь. Подобные исследования зон сбросов могут оказаться весьма полезными при оконтуривании широких площадей, благоприятных для глубинных поисков.

Геологические соотношения, не показанные на фиг. 4, должны быть учтены при расшифровке данных о зонах сбросов. Например, три величины низшего порядка были получены у северного края рудного тела Моор в результате опробования сбросов в известняке, хотя на этом участке следовало ожидать просачивания растворов в направлении от рудного тела; такое направление,



Фиг. 4. Схематические карты, показывающие отношения геохимических аномалий к известным на глубине рудам.

Скважины алмазного бурения обозначены так же, как и на фиг. 1 и 2. *А* — аномалия, основанная на анализах проб из сбросов. Плюс — концентрация металлов, равная 0,0175% или выше; минус — концентрация металлов, равная 0,0175% или ниже. *Б* — аномалия, основанная на анализах проб обломков пород, отобранных вдоль поперечных профилей. Плюс — концентрация металлов, равная 0,0125% или выше; минус — концентрация металлов, равная 0,0125% или ниже. *В* — аномалия, основанная на анализах проб почвы, Плюс — концентрация металла, равная 0,035% или выше; минус — концентрация металла, равная 0,0349% или ниже.

вероятно, связано с тем, что в данном случае опробованная порода имеет тенденцию быть «непроницаемой» (tigt) и усваивать лишь очень незначительное количество металлов. Семь величин низшего порядка было получено южнее рудного тела при опробовании сбросов в доломите, то есть в наиболее благоприятной вмещающей породе, что может служить основанием для заключения о действительно неблагоприятном характере этой площади. Характерно большое количество проб с высоким содержанием металлов на площади, расположенной к востоку от рудного тела Моор. Геологическая структура могла обусловить просачивание растворов от рудного тела именно в этом направлении, но вряд ли аномалия целиком обязана данному рудному телу. Это означало бы, что рудоносные растворы при своем движении пересекали существующие выдержанные каналы, расположенные вкрест простирания аномалии. Некоторые точки с высокой концентрацией металла на площади, расположенной западнее рудного тела, можно объяснить влиянием других рудных тел. Например, высокая концентрация получена для сброса 467 и сброса Олд-Манто, вероятно, в связи с тем, что оба сброса связаны с рудными телами, залегающими недалеко от границы закартированной площади. Высокая концентрация металлов получена также для северной части закартированной площади. В этом случае нет оснований предполагать, что концентрация связана с каким-либо из известных в настоящее время рудных тел.

Содержание рудных металлов в породах, залегающих между сбросами, установленное в результате анализов проб обломков пород, отобранных по линиям, расположенным поперек блоков, ограниченных сбросами, дает возможность наметить участки, особенно перспективные для разведки (фиг. 4, *Б*). В этом случае так же, как и в случае зон сбросов, при расшифровке результатов анализов проб должны приниматься во внимание особенности стратиграфии и структуры пород. Например, роговик, имеющий тенденцию концентрировать металлы, выражен в виде полосы преобладающих высоких значений концентраций вдоль юго-западного края закартированной площади. Игнорируя этот пояс высоких концентраций, который, повидимому, просто является следствием особенностей стратиграфии, можно отметить две хорошо выраженные аномалии. Бóльшая из них покрывает рудное тело Моор и простирается к востоку от него в сторону аллювиального покрова. Для этой аномалии вероятна пространственная и генетическая связь с рудным телом. Другая аномалия находится приблизительно на расстоянии 700 футов от первой и также протягивается к северо-востоку, по направлению к аллювиальному покрову. Каждая из этих аномалий содержит незначительные участки видимой рудной минерализации. В пределах таких

участков пробы пород, на вид совершенно лишенных минерализации, дают высокие содержания металлов. Высокая концентрация металлов, повидимому, частично связана с присутствием доломита, обогащенного кремнистыми желваками, но не может быть целиком объяснена таким образом, так как она приурочена к различным пластам, в том числе к пластам известняка и чистого доломита. В юго-восточной аномалии высокая концентрация металлов может быть обязана влиянию сброса, простирающегося к востоку и падающего к югу под углом от 54 до 60°, причем этот сброс содержит хризоколлу и малахит в пункте с координатами 10700С, 6960В. Аналогичное явление наблюдается и для северо-западной аномалии, где также наиболее хорошо выраженный выход медных минералов приурочен к сбросу восточного простирания и отмечен в точке 11205С, 6320В. Несмотря на то, что этот восточный сброс не может быть хорошо прослежен на поверхности и не является крупным сбросом, он важен тем, что падает к рудному телу Моор.

Другая аномалия намечается в северной части закартированной площади на основании высокой концентрации металлов в сбросах и в нераздробленных боковых породах вблизи Главного медного сброса, а также в пределах выхода сильно трещиноватых пород в нескольких сотнях футов далее к востоку (фиг. 2). Вследствие недостатка времени нам не удалось полнее исследовать эту аномалию.

Желательные дальнейшие исследования. Настоящее исследование показало, что применение геохимического метода может явиться ценным орудием поисков скрытых рудных тел района. Геохимический метод заслуживает, несомненно, дальнейшего усовершенствования. Дополнительная работа должна следовать по двум направлениям; оба крайне желательны и могут проводиться одновременно. Одно направление заключается в установлении геохимических аномалий ниже поверхности земли при помощи алмазного бурения или какого-либо другого средства, причем основной задачей такого исследования является проверка характера связи аномалий с рудными телами, залегающими на глубине. Другое направление заключается в исследовании вертикального распространения геохимических аномалий с целью выяснения непосредственной связи между аномалиями и рудными телами.

Наиболее благоприятной для дальнейшего исследования является аномалия, расположенная приблизительно в 750 футах юго-восточнее рудного тела Моор (фиг. 4, *Б*). Этот участок аналогичен рудному полю Моор как по геологической структуре, так и по характеру распределения металлов. Наиболее благоприятным местом для начала исследования является, повидимому, точка, расположенная в нескольких стах футов к юго-западу от

центра аномалии. Это предположение делается на основании количества и направления ответвлений рудного тела Моор на участке между рудным телом и аномалией и на основании очевидной важности восточных падающих к югу сбросов для локализации наибольшего количества металлов на данной площади. Однако следует подчеркнуть, что движение минерализующих растворов в пределах любой площади контролируется местными геологическими структурами. Поэтому все участки сильно трещиноватой площади, расположенные к востоку от крупного сброса (последний проходит приблизительно вдоль абсциссы 6600В), следует считать благоприятными для разведки, до тех пор пока не будут получены дополнительные данные о геологической структуре и ее влиянии на характер движения рудоносных растворов.

С точки зрения геохимического изучения, было бы крайне желательно исследовать керн буровых скважин, пробуренных на площади рудного поля Моор, с тем чтобы получить возможные данные о поведении геохимических аномалий на глубине. Геохимические аномалии должны быть установлены и закартированы вблизи других рудных тел района путем исследования как поверхностных, так и подземных проб, полученных из горных выработок и из буровых скважин. На отдельных участках, как, например, на рудном поле Моор, зоны сбросов должны быть опробованы через каждые 5 или 10 футов, а пласты пород — через несколько бóльшие интервалы, чтобы установить, являются ли изменения содержания металлов по их простиранию однородными или случайными, и тем самым установить, является ли обязательным такое детальное опробование для выяснения картины распределения содержаний металлов по сбросам и пластам.

Исследования почвы

Если считать, что содержание металлов в почве связано с содержанием последних в коренных породах, то анализы почвы могут явиться средством определения повышенных содержаний металлов в коренных породах. Исследования почвы по сравнению с изучением коренных пород включают некоторые дополнительные проблемы, однако задача получения представительных проб в этом случае упрощается.

В общем случае почвенный слой образуется не только из непосредственно подстилающей материнской породы, но также и из материала, мигрирующего вниз по склонам под действием силы тяжести во время процессов выветривания и эрозии. В соответствии с этим содержание металлов в почве скорее может быть тесно связано с концентрацией тех металлов в породах, которые слагают эти склоны, чем с их концентрацией в непосредственно

подстилающих породах. В процессе образования почвы происходит значительное смешивание материала, и бесполезно пытаться выделить почвы, образованные за счет нетрещиноватых пород, трещиноватых пород, материала сбросов или жильных пород. Однако такое смешивание в некоторых отношениях имеет даже благоприятное значение: мелкие пробы почвы представляют в основном смешанную массу материнской породы.

Пробы почвы, отобранные на склоне холма юго-западнее шахты Моор, в точках с координатами 10970С, 5870В, 10890С, 5910В и 10820С, 5920В, имеют соответственно общее содержание металла 0,1, 0,07 и 0,06%. Эти почвы залегают на доломите со сравнительно низким содержанием металлов. Рудоносная формация Абриго выходит на поверхность и вскрывается старыми поверхностными работами близ холма, расположенного юго-западнее закартированной площади. По направлению отвалов, содержащих рудные минералы, делается ясным, что почвенный материал, обогащенный медью и цинком, мигрировал вниз по склонам по направлению к опробованным участкам, что и обусловило высокое содержание металлов в пределах последних. Аналогично этому все почвы, залегающие топографически ниже известных рудных залежей или горных работ, можно считать в той или иной мере зараженными продуктами выветривания этих залежей. Чтобы избежать подобного заражения, опробование почвы было в основном ограничено площадями, топографические особенности которых делали заражение маловероятным.

Хвосты рудника Рипаблик, расположенные приблизительно в 1,5 мили к югу от площади, показанной на фиг. 1, являются еще одним возможным источником заражения. В зимние дни сухие хвосты разносятся ветром и, несомненно, смешиваются с почвами, расположенными по соседству. Неизвестно, в какой степени действует на почву это эоловое заражение. Однако если заражение охватывает значительную площадь, то величина его должна быть сравнительно незначительной. Об этом можно судить также на основании того факта, что во многих пробах почвы содержание металлов низкое.

Анализы почвы, которая заведомо не могла быть заражена вторичными продуктами, показывают грубую связь между содержанием в ней металлов и содержанием их в окружающих породах. В общем, содержание металлов в почве совпадает с содержанием их в соответствующей породе. Большая часть проб отобрана из почвы известняков и доломитов различной чистоты. Выветривание этих пород заключается главным образом в растворении их существенно карбонатной части, поэтому соответствующие им почвы сравнительно бедны карбонатом. В общем случае почва, повидимому, представляет собой нерастворимый остаток известняка или доломита, содержащий также и рудные

металлы. Очевидно, даже незначительные следы присутствующих в почве металлов достаточно нерастворимы при преобладающих в районе климатических условиях, чтобы не выщелачиваться грунтовыми водами. Это положение делается очевидным при наблюдении за характером поведения меди при выветривании в Сан-Мануэле [5].

Связь между содержанием металлов в почве и в коренной породе наиболее слабо выражена для роговиковых пластов формации Мартин, лишенных карбонатного материала. Может быть, эта слабая связь обязана способу выветривания роговика, который дробится на устойчивые блоки с незначительным количеством мелких обломков.

Наиболее ярко эта связь проявилась в случае почвы, образующейся из карбонатных пород. На фиг. 4, В можно видеть, что аномалия, расположенная над рудным телом Моор, содержит несколько характерных максимумов, относящихся как к зонам сбросов, так и к межсбросовым участкам. Соответствие между этими аномалиями указывает не только на то, что существует связь между содержанием металлов в почве и в коренной породе, но также подтверждает наличие аномалии в непосредственной близости от скрытого рудного тела.

Возможно, что во многих местах химическая разведка на аномалии этого типа может производиться по анализам и почвы и коренной породы. Исследование почвы имеет преимущества в сравнительной легкости отбора и обработки проб, но имеет и недостаток, заключающийся в возможном засорении почвы. Исследования почвы могут оказаться особенно полезными при рекогносцировочных работах и при работе на площадях с незначительным количеством коренных обнажений. Совершенно очевидно, что следует продолжать изучение как почв, так и коренных пород, с тем чтобы усовершенствовать методику геохимических поисков и иметь возможность сравнивать результаты, полученные в том и в другом случаях.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В пределах исследованной площади содержание меди, цинка и свинца в породах заметно меняется вследствие первоначальных различий, возникших при образовании пород, и вследствие позднейших отклонений, обусловленных различными количествами привнесенных металлов. Факторы, влияющие на количество привнесенных металлов, включают особенности литологии и характер изменения породы, степень ее трещиноватости и географическое положение. При интерпретации аномалии с учетом факторов, выявленных при детальном геологическом изучении района, а именно особенностей литологии, характер изменения и сте-

пени трещиноватости пород, устанавливаются перспективные участки. Одна из таких аномалий, повидимому, связана с рудным телом Моор, залегающим на глубине 400 футов. Поэтому геохимический метод исследования может явиться действенным методом для отыскания скрытых рудных тел как в данном, так и в других районах.

Исследованные пласты включают сравнительно чистые известняки и доломиты формаций Эскаброса и Мартин и пласты глинистых сланцев формации Мартин. Карбонатные пласты, залегающие в пределах и за пределами рудного района, содержат в среднем 0,002% цинка, 0,001% меди и 0,001% свинца. Эти содержания низшего порядка, повидимому, являются сингенетическими, то есть не связанными с рудоотложением в районе. Первичное содержание металлов в пластах глинистых сланцев приблизительно аналогично содержанию в карбонатной породе.

На площади проведенного изучения, близ рудного тела Моор, различное содержание металлов до некоторой степени связано с отдельными пластами пород определенного типа. Например, в случаях очень низких значений концентраций (обязанных, повидимому, незначительным различиям в первичном отложении) и в случаях более высоких содержаний (обязанных привносу металлов рудоносными растворами) известняк обычно содержит меньше металла, чем доломит. Преимущественное отложение металлов в доломите по сравнению с известняком может быть следствием различия в проницаемости, вытекающего из различного характера поведения обоих типов пород в условиях стресса. Доломит, вероятно, является более хрупким материалом, насколько можно судить по его более значительной трещиноватости, а отсюда — и более проницаемым. Известняк же, повидимому, частично подвергается перекристаллизации или пластическому течению, и вследствие того, что по сравнению с доломитом он менее трещиноват, он не столь проницаем. Особенно высокая концентрация металлов (до 0,049% цинка, что превышает первичную концентрацию в 24 раза, и 0,015% меди, что превышает первичную концентрацию в 15 раз) была обнаружена в пласте доломита, в котором ранее образованные кремнистые желваки были впоследствии преобразованы в контактово-метаморфические силикаты. Этот пласт является одним из немногочисленных пластов исследованной площади, содержащих видимые рудные минералы. Такие минералы представлены хризоколлой и малахитом, но сам пласт не обладает высоким видимым содержанием меди. Пробы, взятые на участках, не содержащих видимых рудных минералов, показали до 0,128% меди (превышение первичного содержания в 128 раз). Следовательно, содержание рудного металла в этих породах невозможно определить визуально, без применения химических анализов.

Зоны сбросов несут наиболее высокую концентрацию рудных металлов, во много раз превышающую их первичную концентрацию. Точные лабораторные анализы выявили концентрацию металлов до 0,176% цинка (88 «первичных концентраций»), 0,128% меди (128 «первичных концентраций»). Аномально высокие содержания свинца были получены только для нескольких проб. Содержание металлов по простиранию сбросов заметно меняется. Так, вдоль одного сброса оно может колебаться в пределах от 0,0075 до 0,06%. В среднем сбросы восточного простирания и сбросы, обогащенные нерастворимым материалом (железом и вторичным кальцитом), содержат несколько большие количества металлов, чем остальные. Однако ясно выраженной связи между количеством металла и положением сброса, с одной стороны, и составом материала, выполняющего полость сброса, — с другой, не наблюдается. Химические анализы показали, что сбросы аналогичного характера могут обладать как очень высоким, так и очень низким или промежуточным содержанием металлов. Произведенные работы вскрыли обширные аномалии, на площади которых все зоны сбросов отмечены высоким содержанием металлов. Рудное тело Моор располагается под такой аномалией, причем последняя по площади значительно больше рудного тела.

В общем импрегнация металлов в нетрещиноватые породы вблизи сбросов имеет ограниченное распространение. Известны случаи, когда зона сброса может содержать до 0,23% рудного металла, а в каком-нибудь метре, в нетрещиноватой боковой породе содержание его составляет не более 0,0075%, то есть определяется величиной низшего порядка. В породах между сбросами происходит концентрация металлов вдоль мелких трещин, однако явное присутствие трещин не является необходимым условием концентрации металлов. Некоторые сильно трещиноватые участки характеризуются содержанием металлов лишь низшего порядка, в то время как другие, слабо трещиноватые участки, могут содержать заметную концентрацию металлов.

Анализы проб пород, взятых через короткие интервалы по поперечным профилям, дают представление о средних концентрациях металлов в крупных тектонических блоках. Одна из аномалий, обнаруженная таким путем, расположена над рудным телом Моор, но смещена несколько в сторону от центра последнего. На основании пространственной близости рудного тела и аномалии и наличия на площади аномалии сброса, погружающегося в сторону рудного тела, можно предполагать о существовании генетической связи между ними. Другие химические аномалии расположены на площади, которая еще не вскрыта и не разведана на глубину. Подземную разведку этих площадей и дальнейшие геохимические исследования можно предложить в качестве

средства проверки наличия или отсутствия генетической связи между геохимическими аномалиями и возможными рудными телами.

Опробование и анализ почвы также можно применять для оконтуривания геохимических аномалий. Содержание рудных металлов в почве обычно выше, чем в известняке или доломите, из которого она образовалась. Это, вероятно, является результатом остаточной концентрации меди и цинка вместе с другими нерастворимыми частями породы, которая имеет место при разложении и выщелачивании карбонатов грунтовыми водами. Смешивание материала почвы в процессе выветривания делает пробы почвы более характерными, чем пробы коренных пород. Однако пробы почвы могут быть засорены почвообразующим материалом, снесенным вниз по склонам. Анализы явно незасоренных проб почвы подтверждают наличие геохимической аномалии над рудным телом Моор.

Методика опробования и полевых анализов, которая употреблялась в процессе исследования, отличается простотой и значительной скоростью. Два человека могут легко отобрать и проанализировать в полевой лаборатории 25—30 проб в день.

Геологическая служба США,
Денвер, Колорадо.

ЛИТЕРАТУРА

1. Copper J. R., Johnson Camp area, Cochise County, Arizona, in Arizona zinc and lead deposits, *Arizona Bur. Min., Geol. Ser.*, No. 18, Bull. 156, p. 30—39 (1950).
2. Hawkes H. E., Geochemical prospecting for ores — a progress report, *Econ. Geol.*, **44**, p. 706—712 (1949).
3. Hawkes H. E., Geochemical prospecting for ores, in Applied sedimentation, ed. by P. D. Trask, John Wiley & Sons, New York, p. 537—555 (1950).
4. Huff L. C., A sensitive field test for detecting heavy metls in soil or sediment, *Econ. Geol.*, **46**, p. 524—540 (1951).
5. Lovering T. S., Huff L. C., Almond H., Dispersion of copper from the San Manuel copper deposit Pinal County, Arizona, *Econ. Geol.*, **45**, p. 493—514 (1950).
6. Lovering T. S., Sokoloff V. P., Morris H. T., Relation of heavy metals in altered rock to blind ore bodies in the East Tintic District, Utah, *Econ. Geol.*, **43**, p. 384—399 (1948).
7. Сергеев, Е. А., Физико-химические методы поисков рудных залежей, *Труды ВСЕГЕИ*, сб. Геофизика, вып. 9/10.

Х. Э. ХОУКЕС и Х. В. ЛЭКИН

РАССЕЯННЫЙ ЦИНК В ПОВЕРХНОСТНЫХ ОСТАТОЧНЫХ ОБРАЗОВАНИЯХ, АССОЦИИРУЮЩИХ С ПЕРВИЧНЫМИ ЦИНКОВЫМИ РУДАМИ В ВОСТОЧНОМ ТЕННЕССИ [1]

Ряд проб остаточных глин из цинкового месторождения Френдс-Стейшн, Теннесси, был собран и подвергнут анализу на цинк. Результаты показали, что остаточные образования, содержащие 0,05% Zn и больше, являются продуктом выветривания известняков и доломитов, несущих цинковую минерализацию. Химические анализы остаточных глин на цинк подают надежду на возможность использования их в качестве метода поисков цинка в известняковых долинах Южных Аппалачей.

ВВЕДЕНИЕ

В декабре 1947 г. близ западного конца цинкового месторождения Френдс-Стейшн, примерно в 6 милях к юго-западу от Джефферсона и в 18 милях к северо-востоку от Ноксвилля в Теннесси Хоукесом был собран ряд проб остаточных глин. Лэкин анализировал пробы на цинк с применением скорого полуколичественного полевого метода, описанного в другой статье [6] [2].

Это изучение преследовало две цели: во-первых, установить, встречаются ли участки, богатые цинком, в поверхностных остаточных образованиях, происшедших от выветривания известняковых пород, содержащих цинковую минерализацию, и, во-вторых, определить, может ли быть эффективно использован скорый метод анализа глин на цинк в полевых условиях для оконтуривания богатых цинком участков, если они обнаружены. Участок Френдс-Стейшн был выбран потому, что он был хорошо геологически изучен, рудное месторождение систематически разведывалось бурением и поверхность месторождения не была повреждена горными выработками или строениями.

Настоящая статья является частью продолжающейся программы исследований, выполняемых Геологической службой США, по методам поисков посредством химического и биохимического изучения почв, растительности и воды.

---

[1] Hawkes H. E., Lakin H. W., Vestigial zinc in surface residuum associated with primary zinc ore in East Tennessee, *Econ. Geol.*, **44**, No. 4, p. 286–295 (1949).

[2] Этот метод описан также в статье Х. Лэкина, Х. Альмонда и Ф. Уорда, помещенной в настоящем сборнике. — *Прим. ред.*

ГЕОЛОГИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ

Цинковое месторождение Френдс-Стейшн находится в цинковом районе Маскот-Джефферсон-Сити в большой долине Восточного Теннесси. В геологической структуре округа доминирует рассланцованность, простирающаяся в восток-северо-восточном направлении и полого падающая на юго-восток [2]. Рассланцованными породами являются преимущественно известняки и доломиты кембрийского и ордовикского возраста, которые падают в общем на юго-восток под углом от 10 до 50°. Региональная структура осложнена складками и флексурами, возникшими до или во время рассланцевания. Главные рудные месторождения округа приурочены к формации нижнеордовикского известняка Кингспорт из группы Нокс. Мощность известняка Кингспорт на изученном участке составляет около 400 футов.

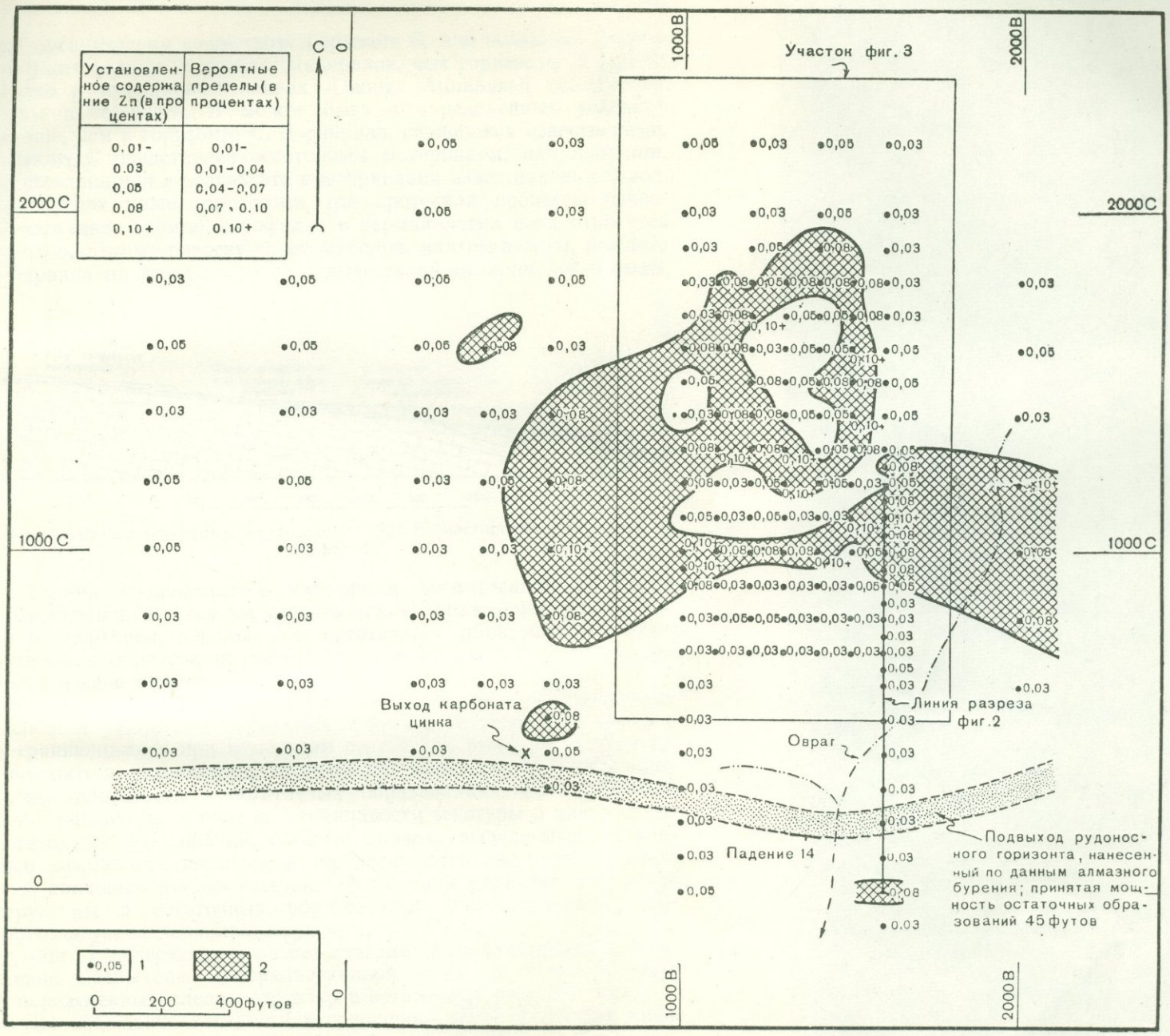
Главным рудным минералом является сфалерит. Местами встречается пирит, а свинцовые и медные минералы, в общем, отсутствуют.

Цинковые месторождения расположены в непосредственной близости от опробованного участка в виде системы плоских рудных тел, залегающих согласно со слоистостью, которая здесь простирается в широтном направлении и падает на юг под углом в среднем 14°. В одном месте были обнаружены небольшие залежи сфалерита, не имеющие промышленного значения, в перекрывающих доломитах Маскот [2]. Кроме данных из скважин алмазного бурения, единственным прямым указанием на минерализацию в известняках Кингспорт близ Френдс-Стейшн был небольшой выход, сложенный карбонатом цинка (фиг. 1).

Участок Френдс-Стейшн характеризуется поверхностным дренажем вод с развитыми кое-где воронками оседания и карстовым рельефом. Минерализованная зона залегает параллельно полого наклоненной к югу дневной поверхности, местами рассеченной оврагами, глубиной до 30 футов. Почти весь участок покрыт посевами.

ВЫВЕТРИВАНИЕ И ПОЧВЫ

Обычная терминология для почв следующая [3]. «Главные горизонты почвенного профиля обозначаются как *A*, *B* и *C*. Взятые вместе горизонты *A* и *B* рассматриваются как *solum*, как истинная почва, возникшая в результате почвообразовательных процессов из выветрелых материалов; именно здесь и происходит биологическая деятельность. То, что обозначено как *C*, относится к материнскому материалу или к рыхлой выветрелой породе, непосредственно находящейся под *solum*» (Ц. Е. Келлог). В Южных Аппалачах горизонт *A*, или верхняя почва, характеризуется как обедненный коллоидами и основаниями и обогащен-



Фиг. 1. План, показывающий содержание цинка в остаточных глинах цинкового месторождения Френдс-Стейшн, Джефферсон, Теннесси.

1 — место взятия пробы и содержание цинка в процентах в остаточной глине на глубине 4 фута, по анализу полевым методом; *2* — остаточная глина, содержащая более 0,05% цинка.

Зак. 1669.

ный органическим веществом. Горизонт *B*, или подпочва, обычно содержит больше глинистых минералов, чем горизонты *A* или *C*; однако в известковых почвах Южных Аппалачей содержание глины в горизонте *B* может быть в определенных условиях меньше, чем в горизонте *C*. В районах, сложенных известняками, горизонт *C* представлен остаточным материалом, или *residuum*, образовавшимся в результате выветривания известняковых пород, залегающих ниже горизонтов, где протекали процессы почвообразования. Термин «профиль» в терминологии почв относится к вертикальному разрезу через все слои, или горизонты, рыхлого материала от поверхности до невыветрелой материнской породы.



Фиг. 2. Разрез-диаграмма вдоль линии 1600 В (местоположение линии см. на фиг. 1).

Термин «подвыход» в настоящем исследовании относится к проявлению первичных геологических образований на поверхности коренной породы под остаточным образованием. Если остаточное образование снесено, то подвыход появится на поверхности в виде выхода.

«Унаследованные» структуры в остаточных образованиях являются реликтами первичных структур материнской породы, сохраняющимися при изменении структуры, текстуры, минералогического и химического составов во время образования почв. Следы слоистости в остаточных образованиях Френдс-Стейшн легко различимы в поле по изменчивости текстуры и цвета. Зоны остаточных образований, богатые цинком, выделяемые по данным химических анализов, интерпретируются как следы первичных цинковых месторождений. Обнажения реликтов первичной структуры в остаточных образованиях рассматриваются как «выход» унаследованной структуры.

Фиг. 2 представляет разрез-диаграмму, показывающую отношение подвыхода минерализованной зоны в Френдс-Стейшн к определенным следам структур в остаточных образованиях.

Во избежание неясности в отношении числа значущих цифр аналитические данные в этой работе выражаются преимущественно в процентах.

Остаточные образования. Мощность остаточных образований во Френдс-Стейшн, по журналам девяти скважин алмазного бурения в непосредственной близости от опробованного участка, колеблется от 15 до 71 фута и в среднем составляет 45 футов. Единственные выходы коренной породы находятся на дне оврагов. Свежее остаточное образование, или материал горизонта *C*, описано как тяжелая, плотная, пластичная, липкая, красновато-желтая глина с красными, желтыми и оливковыми пятнами [7], местами меняющаяся от тяжелых, относительно водонепроницаемых глин до несколько более проницаемых илистых или песчаных глин. Повсюду в остаточных образованиях встречаются обломки кремней, которые затрудняют бурение. Обнажения остаточных образований в вертикальных стенках глубоких оврагов в южной части опробованного участка обнаруживают заметные следы слоистости. В некоторых обнажениях остаточных образований в оврагах следы слоистости расположены беспорядочно и отдельные горизонты редко могут быть прослежены более чем на 10 футов. В других обнажениях слоистость более выдержанная и горизонт может быть прослежен на 50 футов и больше. Измерения в трех из лучших обнажений с неискривленными следами слоистости показывают падение ее примерно на 5° к югу, которое значительно положе падения подстилающих формацию пород. Выполаживание падения объясняется уменьшением объема при выветривании известняка и образовании глины. Сопоставление углов падения в коренных породах и в остаточных образованиях показывает, что в Френдс-Стейшн при образовании одного объема глины выветривается приблизительно три объема известняка.

Почвы. Господствующей почвой на участке, изображенном на фиг. 1, является суглинок Дьюи. Для ознакомления с детальным описанием этой почвы читатель отсылается к статье Дж. В. Муна [7].

Большая часть проб, собранных на глубине 4 футов, была, несомненно, из нижней части горизонта *B*, который отличается от горизонта *C* главным образом отсутствием заметной пятнистости.

Эрозия почвы на обрабатываемых полях является обычной, и на некоторых местах опробованного участка верхние горизонты почвы полностью снесены. При изучении унаследованных структур в стенках оврагов и при изучении распределения цинка не было обнаружено никаких признаков сползания почвы. Признаки размыва поверхности, местами распространившего тонкий слой аллювия над местным грунтом, наблюдались в нескольких местах, где отбирались пробы.

Химические анализы суглинка Дьюи из типичного профиля близ Рассельвилля, Алабама, показали значительное увеличение содержания окиси алюминия, окиси железа и окиси магния

Таблица 1

СОДЕРЖАНИЕ ЦИНКА В ОСТАТОЧНЫХ ГЛИНАХ НА ГЛУБИНЕ ДО 6 ФУТОВ, ЛИНИЯ 1600В
(в процентах)

Пункт опробования, координаты	Поверхность	2 фута	4 фута	6 футов
2400С	0,03	0,03	0,03	0,03
2200С	0,03	0,03	0,03	0,03
2000С	0,03	0,03	0,03	0,03
1900С	0,03	0,03	0,03	0,03
1800С	0,03	0,03	0,03	0,08
1700С	0,03	0,03	0,03	0,03
1600С	0,03	0,03	0,05	0,03
1500С	0,03	0,03	0,05	0,05
1400С	0,03	0,05	0,05	0,03
1300С	0,03	0,03	0,05	0,10 +
1250С	0,03	0,05	0,08	0,10 +
1200С	0,03	0,03	0,05	0,08
1150С	0,03	0,05	0,08	0,10 +
1100С	0,03	0,08	0,10 +	0,10 +
1050С	0,03	0,05	0,08	0,05
1000С	0,03	0,08	0,08	0,08
950С	0,03	0,08	0,08	0,08
900С	0,03	0,05	0,05	0,08
850С	0,03	0,03	0,03	0,03
800С	0,03	0,03	0,03	0,03
750С	0,03	0,03	0,03	0,03
700С	0,03	0,03	0,03	0,03
650С	0,03	0,03	0,05	0,03
600С	0,03	0,03	0,03	0,03
500С	0,03	0,03	0,03	0,03
400С	0,03	0,03	0,03	0,03
300С	0,03	0,03	0,03	0,03
200С	0,03	0,03	0,03	—
100С	0,03	0,03	0,03	0,05
0	0,05	0,03	0,08	0,08
100Ю	0,03	0,03	0,03	0,03
200Ю	0,03	0,03	0,03	0,03
400Ю	0,03	0,03	0,03	0,03
600Ю	0,03	0,03	0,03	0,05
800Ю	0,03	0,03	0,03	0,05
1000Ю	0,03	0,03	0,03	0,05
Среднее . . .	0,031	0,036	0,045	0,050

Аналитический метод описан Лэкином, Стивенсом и Альмондом [6].

с глубиной, уменьшение кремнезема, углекислых калия и натрия незначительные колебания в содержании окиси кальция, титана, марганца, фосфата или сульфата [1]. Содержание пылеватых частиц от 0,05 до 0,002 *мм* уменьшается, а содержание глинистых частиц (менее чем 0,002 *мм*) в профиле с глубиной увеличивается. Данные табл. 1 показывают, что содержание цинка в почвах Френдс-Стейшн имеет тенденцию к увеличению с глубиной в профиле почвы параллельно с увеличением содержания окиси алюминия, железа, магния и глинистых частиц, наблюдаемым в типичном профиле. Изучения формы, в которой цинк находится в остаточной глине, не производилось.

Местами горизонт *B* в Френдс-Стейшн содержит много небольших конкреций окиси марганца, в одной из которых было определено содержание 0,4% Zn. Содержание цинка в глинистом связующем веществе этого включения составляет около 0,05%.

ОПРОБОВАНИЕ

Полевые приемы. Пункты опробования были намечены по произвольной координатной системе при помощи рулетки и компаса. Скважины для взятия проб бурились легким ручным почвенным буром до желаемой глубины, и пробы собирались из глины, извлекаемой буром с данной глубины. Пробы, состоявшие из трех или четырех небольших кусочков глины и весящие в целом около 5 *г*, помещались в мешочки из манильской бумаги с этикетками и передавались химику для анализа.

Бур. Почвенный бур был сконструирован из трубы длиной 3 фута диаметром $^3/_8$ дюйма с Т-образной деревянной ручкой толщиной $^1/_4$ дюйма. Один человек может пробурить в день от 20 до 30 четырехфутовых скважин в зависимости от характера материала.

Величина пробы. Установлено, что в известных пределах величина пробы не влияет на точность анализов. Табл. 2 показывает результаты лабораторных определений содержания цинка в 9 высушенных, измельченных и откварто́ванных валовых пробах в сравнении с подобными же анализами проб отдельных кусков, отобранных в тех же самых пунктах. В этом эксперименте для анализа отбиралось около 500 *г* материала для каждой из валовых проб, в то время как для проб из отдельных кусков употреблялось только около 5 *г*. Колебания в содержании цинка, полученные при различных весах проб, находятся в пределах ошибки химических определений, следовательно, очевидно, что при замене валовых проб пробами из отдельных кусков потеря в точности является незначительной. Важными преимуществами опробования

отдельными кусками является экономия большого количества времени и работы, необходимой для сушки, измельчения и квартования больших проб.

Глубина. Оптимальная глубина опробования установлена в 4 фута. Пробы, собранные на поверхности или на глубине около 2 футов, были обычно беднее цинком, что указывает на вынос цинка в процессе почвообразования. На фиг. 3 изображены сравнительные планы одного и того же участка, опробованного на глубине 2 и 4 фута, и гораздо более отчетливо виден обогащенный цинком участок, выявленный опробованием на глубине 4 фута. Из 105 пунктов, показанных на фиг. 3, проб с содержанием цинка более 0,05%, взятых на глубине 4 фута, было на 57 больше, чем на глубине 2 фута; одинаковое содержание цинка было в 47 пунктах, а более низкие содержания — в пробах с глубины 4 фута — были в 7 пунктах. Участки с высоким содержанием цинка в пробах с глубины 2 фута грубо соответствуют тем участкам, которые залегали более глубоко, но вследствие эрозии в настоящее время залегают ближе к поверхности. В табл. 1 показано сравнительное содержание цинка в почве и остаточных образованиях на глубинах до 6 футов; из таблицы видно, что при углублении более чем на 4 фута дополнительных сведений получается мало.

Таблица 2

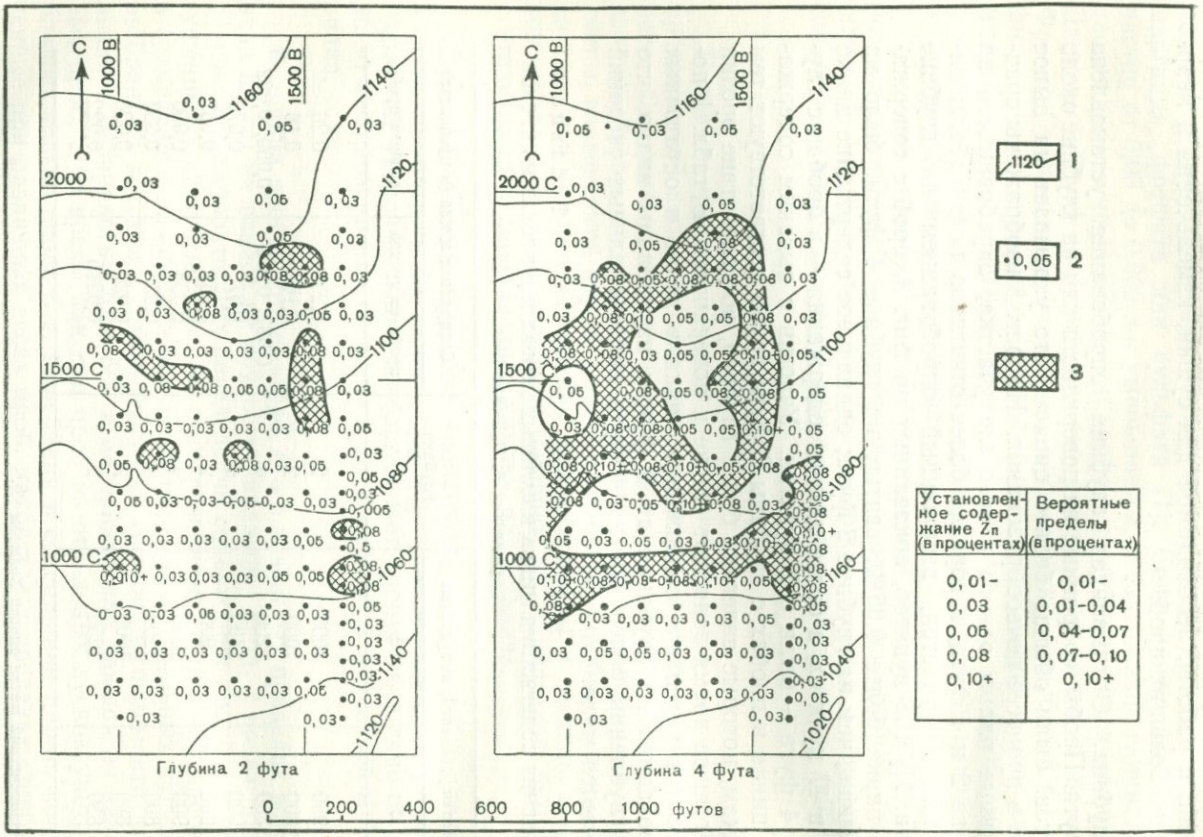
СРАВНЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ЦИНКА В ВАЛОВЫХ ПРОБАХ И В ПРОБАХ ИЗ КУСКОВ

(аналитик Л. Э. Рейхен)

Пункт опробования, координаты		Глубина (в футах)	Содержание цинка (в процентах)	
С	В		проба из кусков	валовая проба
950	1000	2	0,20	0,20
1000	1000	2	0,16	0,16
1300	1200	4	0,087; 0,078	0,090; 0,092
1000	1400	4	0,07	0,078
900	900	2	0,057	0,067
900	1000	4	0,053	0,050
800	1200	4	0,038	0,037
800	1000	2	0,027	0,026
850	1250	2	0,0215	0,022

Аналитический метод описан Холмсом [3].

Загрязнение. При соответствующих предосторожностях загрязнение проб от соприкосновения с инструментами, очевидно, не



Установленное содержание Zn (в процентах)	Вероятные пределы (в процентах)
0, 01-	0, 01-
0, 03	0, 01-0, 04
0, 05	0, 04-0, 07
0, 08	0, 07-0, 10
0, 10+	0, 10+

Фиг. 3. Сравнительные планы, показывающие изменение с глубиной содержания цинка в остаточной глине под поверхностью (местоположение участков см. на фиг. 1).

1 — горизонтали в футах над уровнем моря; *2* — место взятия пробы и содержание цинка в процентах в остаточной глине по анализу полевым методом; *3* — остаточные глины, содержащие более 0,05 % цинка.

является серьезной проблемой. Возможным источником загрязнения может оказаться цинк хвостов обогатительных фабрик, которые в течение нескольких лет продавались местными рудниками земледельцам как известь и применялись фермерами с целью лучшего возделывания полей. Известно, что максимальное содержание цинка в хвостах составляет около 0,5%. Чтобы увеличить содержание цинка в акре почвы на 1 фут глубины на 0,02%, что является минимально допустимым отклонением при полевом анализе, потребовалось бы 70 *т* хвостов этого состава. Максимальное количество извести, добавляемое в почву в обычной земледельческой практике, составляет в среднем 1 *т* на акр в год, так что опасность загрязнения проб цинком от этого источника не является серьезной. Случайные результаты анализов, связанные с наличием обломков сфалерита из хвостов, попавших в пробы почв, не могут относиться к пробам, отобранным глубже пахотного слоя.

Контроль опробования и анализов. Так как опробование и анализы производились по небольшим кусочкам, могло возникнуть сомнение в точности исследований. Для контроля адэкватности опробования и аналитической работы ежедневно систематически перепробовались 6 или 8 пунктов, и содержание цинка по контрольным пробам сравнивалось с содержанием по рядовым пробам. Таким образом всего было дублировано 76 проб, из которых 47 пар обнаружили сходимость, 24 пары отличались одной аналитической единицей и 5 пар отличались двумя единицами.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Фиг. 1 показывает распределение цинка в остаточных образованиях на глубине 4 фута. Примерное местоположение подвыхода цинкового месторождения нанесено по данным алмазного бурения, производившегося Американской цинковой компанией Теннесси.

Участок с остаточными образованиями, богатыми цинком, между 1000В и 1600В был опробован по изометрической сетке 100×100 футов; на прочих участках места взятия проб были расположены на большем расстоянии друг от друга и соответственно дали более общую картину распределения цинка. Главный богатый цинком участок находится в центральной, северной и восточной частях участка, изображенного на карте, и протягивается далее к востоку на неизвестное расстояние. Южная граница этого участка находится примерно в 600 футах к северу от подвыхода руды.

В табл. 3 приведены данные, полученные из буровых скважин различной глубины, заложенных на линии 1600В. Один глубокий

профиль был заложен в вертикальной стенке оврага до глубины 28 футов, непосредственно над выходом доломита, обнаженным в русле оврага. Ниже уровня поверхностного выщелачивания содержание цинка в остаточных образованиях в этих скважинах в основном постоянно, за исключением более высокого содержания цинка в пробах близ забоя скважин в точках 850С и 600С.

Таблица 3

СОДЕРЖАНИЕ ЦИНКА В ОСТАТОЧНОЙ ГЛИНЕ ПО ГЛУБОКИМ БУРОВЫМ СКВАЖИНАМ

Глубина (в футах)	Пункт опробования и содержание цинка (в процентах)				
	1600В 2000С	1600В 1300С	1600В 850С	1600В 600С	1415В 115С [1]
0	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03
2	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03
4	0,03	0,05	0,03	0,03	—
6	0,03	0,10 +	0,03	0,03	—
8	0,03	0,10 +	0,03	0,03	—
10	0,03	0,10 +	0,05	0,03	0,03
12	0,03	0,10 +	0,03	0,05	0,03
14	0,03	0,10 +	0,05	0,05	0,03
16	0,03	0,10 +	0,08	0,05	0,03
18	0,03	0,10 +	0,08	—	0,03
20	0,03	0,08	0,08	—	0,03
22	—	0,10 +	—	—	0,03
24	—	—	—	—	0,03
26	—	—	—	—	0,03
28	—	—	—	—	0,03

[1] Образцы, взятые в вертикальной стенке оврага над выходом доломита в русле оврага.

Нормальным содержанием цинка в остаточных образованиях Френдс-Стейшн является 0,03%. Это очень высокое содержание по сравнению с большинством почв, в которых содержание цинка редко превышает 0,01% [4], является следствием широкого рассеяния сфалерита в материнских известняках. Концентрации цинка в 0,08 и 0,10 + %, подобные тем, которые были обнаружены в Френдс-Стейшне, представляют 10-кратный избыток цинка над содержанием его в нормальных почвах.

Интерпретация данных. Фиг. 2 показывает на поперечном разрезе-диаграмме очевидную связь между цинковым месторождением в коренной породе и богатыми цинком остаточными образованиями на поверхности. Если остаточные образования принять

единообразными на глубину в 45 футов, то видно, что линия, связывающая подвыход висячего бока минерализованной зоны с южной границей богатого цинком участка на поверхности, примерно параллельна падению слоистости, наблюдаемой в виде следов ее в стенках оврага. Интерпретация этих наблюдений приводит к выводу, что главный богатый цинком участок в остаточных образованиях является унаследованным от химического состава материнской породы. Точнее говоря, разложенная порода, в которой возникли богатые цинком остаточные образования, простиралась на продолжении современного рудного тела. Таким образом, даже несмотря на отсутствие выходов первичной руды на участке, выход следов руды в остаточных образованиях является весьма определенным.

Глубокая буровая скважина в пункте 1600В, 850С была задана, чтобы пересечь висячий бок остаточной минерализованной зоны и пройти вглубь богатых цинком остаточных образований. Эта скважина вошла в богатый цинком материал на глубине около 14 футов (табл. 3), значительно ниже, чем можно было ожидать из упрощенной проекции на фиг. 2. 16-футовая буровая скважина, заложенная в точке 1600В, 600С для той же цели, вошла в остаточные образования, содержащие 0,05% цинка на глубине около 12 футов. Возможно, что слоистость в виде следов ее в остаточных образованиях располагается над неровной поверхностью коренной породы, обладающей остроконечными выступами и углублениями, подобными тем, которые наблюдаются в известковых массивах Южных Аппалачей. Если это так, то можно ожидать и соответствующую неровность в положении зоны с рассеянной минерализацией в остаточных образованиях.

Фиг. 1 показывает совершенно определенное совпадение между цинковым месторождением и наиболее высоким содержанием цинка в остаточных образованиях. Участки остаточных образований, содержащие 0,05% цинка, встречаются вне главного богатого цинком участка и, вероятно, отражают меньшие рудные скопления, окаймляющие главную минерализованную зону.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Богатые цинком участки в остаточных образованиях были обнаружены на площади с первичным цинковым месторождением в коренной породе во Френдс-Стейшн. Быстрый метод анализа почвенного материала на цинк, разработанный одним из авторов, является подходящим для оконтуривания в поле таких богатых цинком участков и подает надежды стать полезным орудием при поисках цинковых месторождений.

Геохимический отдел изысканий
Геологической службы США,
город Вашингтон.

ЛИТЕРАТУРА

1. Alexander L. T., Byers H. G., Edgington G., A chemical study of some soils derived from limestone, *U. S. Dept. Agr. Tech. Bull. 678*, 28 p. (1939).
2. Bridge J., Geologic map and structure sections of the Mascot-Jefferson City zinc mining district, Tennessee, *Tennessee Div. Geology* (1945).
3. Holmes R. S., Determination of total copper, zinc cobalt and lead in soils and soil solutions, *Soil Sci.*, **59**, p. 77—84 (1945).
4. Holmes R. S., Copper and zinc contents of certain United States soils, *Soil Sci.*, **56**, p. 359—370 (1943).
5. Kellogg C. E., Soil survey manual, *U. S. Dept. Agr., Misc. Pub. 274*, p. 77 (1937).
6. Lakin H. W., Stevens R. E., Almond H., Field method for the determination of zinc in soils, *Econ. Geol.*, **44**, p. 296—306 (1949).
7. Moon J. W. et al., Soil survey, Jefferseon County, Tennessee, *U. S. Dept. Agr.*, Series 1935, No. 20 (1941).

Р. Б. ФУЛТОН

ПОИСКИ ЦИНКА ПРИ ПОМОЩИ ПОЛУКОЛИЧЕСТВЕННЫХ ХИМИЧЕСКИХ АНАЛИЗОВ ПОЧВЫ[1]

В статье описывается полевой метод полуколичественного химического анализа почвы на цинк, применяющийся при поисках цинка на площадях, закрытых почвенным покровом. 1500 образцов почв, взятых над уже известными рудными телами и над пустыми породами, были проанализированы дитизоновым методом. Была изучена зависимость содержания цинка в почве и нижележащих рудных телах с учетом влияния глубины залегания руды, характера почвенного покрова, минерализации пород над рудой, сбросов и разрывов, а также циркуляции грунтовых вод. Полевая работа была проведена в Остенвилле, Вирджиния. Описываемый метод применим к поискам там, где кислые глинистые почвы покрывают цинковые руды, залегающие в известняках и доломитах. Этот метод представляется перспективным для выявления рудных месторождений, скрытых подпочвенным покровом.

ВВЕДЕНИЕ

Исследования были проведены для дальнейшей разработки и оценки метода полуколичественного анализа почвы на цинк, химические основы которого разработаны Сенделем [11].

Оценка пригодности этого метода основана на полевых работах в свинцово-цинковом районе Остенвилл в юго-западной Вирджинии. Предварительная лабораторная работа была проведена в Станфордском университете в Калифорнии с января по июнь 1948 г. Полевое и лабораторное исследование производилось с июля 1948 г. по март 1949 г.

Район Остенвилл был избран поскольку в его пределах имеются уже известные рудные тела, залегающие на различной глубине; кроме того, в этом районе хорошо изучено геологическое строение и на значительных площадях развит почвенный покров. Последнее обстоятельство, бесспорно, имеет большое значение, так как поиски, проводимые ранее и основанные на геологическом картировании, представляли большие трудности в связи с редкостью обнажений. Следовательно, поисковый метод, который не зависит от обнаженности коренных пород, может служить орудием для выявления месторождений, в настоящее время закрытых почвенным покровом.

---

[1] Fulton R. B., Prospecting for zinc using semiquantitative Chemical analyses of soils, *Econ. Geol.*, **45**, No. 7, p. 654—670 (1950).

Литературные данные, связанные с работами прошлых лет, в основу которых положены были методы поисков по химической методике, были суммированы Хаукесом [5] в 1948 г. Статья Фогта и Берга [14] посвящена описанию связи, существующей между содержанием цинка в почве и оруденением в районе Ророс, Норвегия.

Та же проблема разрабатывается Хоукесом и Лэкином [1] и Лэкином и др. [8], изучающими в настоящее время район цинкового оруденения в восточном Теннесси.

Настоящая статья является кратким изложением докторской диссертации автора.

МЕТОДИКА РАБОТ

Данный метод содержит 4 операции: 1) отбор проб, 2) дробление и сокращение, 3) взвешивание, сплавление с кислым сернокислым калием и кипячением с водой, 4) обработка комплексными реактивами, добавка буферных смесей и определение содержания цинка дитизоном.

Все 4 операции могут быть выполнены в полевых условиях.

Таблица 1

ИЗМЕНЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ЦИНКА В ПОЧВЕ С ГЛУБИНОЙ

(в десятитысячных долях процента)

Пробы по профилю 175

Глубина (в футах)	Номер пробы и скважины алмазного бурения					
	21 А-361	20 А-359	19 А-317	16 А-300	17 А-298	11 А-296
Гумус	600	300	1 000	800	600	400
0,3—0,6	600	300	1 100	200	500	100 (—)
0,9—1,2	700	300	1 700	800	800	100 (—)
1,5—1,8	600		2 000	900	1 000	200
2,1—2,4	800		2 100	1 100	1 300	100 (—)
2,7—3,0			2 100	1 100	1 600	100
3,0—3,3			2 000			
3,6—3,9			2 400			

Расстояние между пунктами отбора проб по профилю 100 футов. Руда по профилю 175 в скважинах А-317 и А-359 находится соответственно на глубине 200 и 100 футов. По профилю 179, к северо-востоку от профиля 175, руда на небольшой глубине отсутствует.

Почва в пробах 20 и 21, вероятно, древний аллювий. Поверхность почвы наклонена к юго-востоку.

[1] См. статью Х. Хоукеса и Х. Лэкина в настоящем сборнике. — *Прим. ред.*

Пробы по профилю 179

Глубина (в футах)	Номер пробы и скважины алмазного бурения				
	25 А-344	24 А-319	23 А-337	22 А-315	13 А-316
Гумус	500	100 (—)	100 (—)	800	600
0,3—0,6	800	1 000	900	300	600
0,9—1,2	1 100	800	1 000	300	500
1,5—1,8	800	1 000	1 500	300	700
2,1—2,4		1 500	1 100	300	1 100
2,7—3,0		1 300	1 300	400	1 300

Пробы по профилю 181

Глубина (в футах)	Номер пробы и скважины алмазного бурения								
	28 А-134	29 А-131	30 А-379	31 А-294	32 А-313	1 А-291	34 А-295	35	36 А-240
Гумус	100 (—)	100 (—)	500	300	300	300	100 (—)	200	200
0,3—0,6	200	300	1000	400	400	400	200	200	200
0,9—1,2	100 (—)	200	900	400	500	500	200	200	100
1,5—1,8	200	200		1 200	1 200	600		200	200
2,1—2,4	100	200		1 000	1 700	700		200	200
2,7—3,0				1 300		800		200	200

Расстояние между пунктами отбора проб по профилю 100 футов.
В скважине А-291 руда находится на глубине 590 футов.
Поверхность почвы наклонена к юго-востоку.

1) **Отбор проб.** В грунт до заданной глубины забивается заостренный круглый стержень, который затем извлекается. Ручной бур с диаметром меньшим, чем у стержня, погружается в отверстие. Этот бур захватывает почву со дна отверстия, проделанного стержнем. Посредством бура извлекается образец почвы, который затем должным образом документируется; вес пробы почвы около 10 *г*. Интервалы глубин, на которых отбирались пробы, были установлены в пределах от 2,1 до 2,4 фута. Для установления этих интервалов было пробурено 32 скважины до глубины 3 футов, причем пробы отбирались через каждые 0,3 фута. Таким образом, в каждой скважине отобраны образцы с глубин 0,3—0,6, 0,9—1,2, 1,5—1,8, 2,1—2,4, 2,7—3,0 футов, кроме проб гумуса с поверхности. Чтобы получить пробы с глубины 3,3—3,6 и 3,9—4,1 футов, несколько скважин было пробурено на бóльшую глубину. Результаты химических анализов этих проб помещены в табл. 1.

Можно отметить, что наименьшие колебания в содержании цинка от скважины к скважине отмечаются на глубине свыше 2 футов. Более того, дополнительная пара проб (одна, взятая на глубине 3 футов, и другая — на глубине, превышающей 24 фута) показала, что на глубине свыше 3 футов дальнейшего изменения в содержании цинка не происходит. С глубины 3 футов и ниже было отобрано несколько пар проб вдоль стенок недавно вырытой канализационной траншеи длиной 2600 футов.

Представляется вероятным, что каждая фиксированная глубина сбора проб будет давать пробы из различных горизонтов профиля почвы. Таким образом, произвольный выбор глубины опробования в 2,1—2,4 фута означает, что некоторые пробы могут быть из почвенного горизонта *A* (зона гумуса и зона вышелачивания), некоторые — из горизонта *B* (глинистая зона) и некоторые — даже из горизонта *C* (небольшое количество глины, в основном обломки пород, только частично разрушенных выветриванием). Горизонты профиля почвы в изученном районе расположены так, что пробы с глубины 2,1—2,4 фута всегда попадают в горизонт *B*.

Оборудование. Заостренный с одного конца стальной стержень круглого сечения диаметром 1 дюйм; кувалда; металлическая подставка в качестве точки опоры для вращения; металлический рычаг с крючком; замкнутая цепь длиной 1 фут; ручной бур диаметром $^{11}/_{16}$ дюйма с приваренной к нему рукояткой диаметром $^{1}/_{4}$ дюйма; стальной брусок с крестообразной ручкой; обертка для образцов и этикетки.

Примечание. Рычаг, опору для вращения и цепь можно в случае необходимости использовать для вытаскивания стального стержня из скважины.

Скорость сбора проб: 6—8 проб в час.

2) **Дробление и сокращение пробы.** Перед дроблением пробе дают просохнуть. Для этого ее высыпают на лист бумаги, причем крупные куски размельчаются. Около 2 *г* пробы растирают в агатовой ступке до состояния тонкой пудры.

Сравнение простого отбора с отбором по методу выравнивания и квартования было проделано на 100 пробах. При этом найдено, что простой отбор осуществляется гораздо скорее и не создает значительную ошибку. Ошибка, зависящая от изменений количества влаги в воздушно-сухих пробах, лежит в пределах 10%, что составляет величину меньшую, чем колебания, отмечаемые при повторных определениях цинка.

Кусочки пород, не поддающихся легкому измельчению в агатовой ступке, отбрасывали. Эти кусочки представляли собой главным образом кварциты и сланцы, в которых, по расчетам, возможное содержание цинка очень мало. Исследования кусочков

пород, тщательно отмытых от глинистого материала, показали, что они не содержат цинка, определяемого методом выщелачивания кислым сернокислым калием.

Вследствие трудности очистки сита при обработке проб не применялись. Проба с размером зерен 40 меш получается при растирании.

Следует подчеркнуть, что для определения повышенного и пониженного содержания цинка в почве прежде всего стремятся использовать фактор быстроты производства испытаний полевым методом; поэтому точностью метода пренебрегают ради скорости. Это обстоятельство следует принимать во внимание при интерпретации результатов.

Оборудование. Агатовая ступка (10 *см* в диаметре), шпатель.

Скорость сокращения и измельчения проб: 20 проб в час.

3) **Взвешивание, сплавление с кислым сернокислым калием и кипячение с водой.** 1 *г* пробы почвы, измельченной до состояния пудры, взвешивали на карманных пробирных весах чувствительностью 1 *мг*. Почву помещали в пробирку из стекла пирекс и к ней добавляли 1 *г* растертого до состояния пудры кислого сернокислого калия. Смесь полностью перемешивали и нагревали на карманной горелке Колемана «GI» [1], пока пробирка не достигнет красного каления. Удобно пользоваться штативом на 8 пробирок.

Нагревание поддерживали в продолжение 10 мин. После того как пробирки остынут, к смеси добавляли 10 *мл* дистиллированной воды. Пробирку встряхивали и вновь нагревали до кипения. Затем смеси давали осесть, пока не становилось возможным отобрать пипеткой 2 *мл* чистого водного раствора. Время осаждения около 4 час.

Смесь равных частей почвы и $KHSO_4$ сплавляют в пробирке. При нагревании $KHSO_4$ выделяется вода и образуется $K_2S_2O_7$; последнее соединение, которое можно представить формулой $K_2SO_4 \cdot SO_3$, является источником SO_3. При сплавлении ионы цинка освобождаются из соединений почвы, вероятно под действием SO_3, образующегося при нагревании. Применение кислого сплава необходимо, чтобы освободить цинк для дальнейшей реакции с дитизоном. Количество цинка, определяемое указанным методом, не удается определить, выщелачивая пробу почвы посредством кипячения с водой или с 10-процентным водным раствором $KHSO_4$. Повидимому, высокая температура и тесное соприкосновение между частицами почвы и $KHSO_4$ являются необходимыми условиями для освобождения цинка из почвы. Другие

[1] Паяльная лампа с температурой пламени 1053°. — *Прим. ред.*

реактивы в качестве растворителей цинка были предложены Хиббардом [7], Бергом [1], Шерманном и Харгё [12], а также Лиманом и Дином [9]. Использование кислого сернокислого калия, предложенное Хоукесом (личное сообщение), дает результаты с точностью в пределах 20%. $KHSO_4$ был выбран потому, что он почти полностью освобождает тяжелые металлы.

Оборудование. Карманные пробирные весы; пробирки из стекла пирекс; карманная горелка Колемана «GI»; металлический штатив для пробирок; пипетка на 10 *мл*; бутыль для дестиллированной воды.

Реактивы. Кислый уксуснокислый калий (химически чистый), специально переплавленный, с ничтожным содержанием тяжелых металлов; дестиллированная вода.

Скорость взвешивания и сплавления: 8 проб в час.

4) **Обработка реактивами, добавка буферных смесей и определение содержания цинка дитизоном.** 2 *мл* аликвотной части водного раствора переносят из пробирки, содержащей пробу и воду, в чистую пробирку. К ней добавляют 2 *мл* раствора лимоннокислого аммония, 2 *мл* ацетатной буферной смеси (pH около 4,5), 5 капель тиосульфата натрия и 10 *мл* 0,0005-процентного раствора дитизона. Смесь энергично встряхивали в течение 2 мин.

Затем невооруженным глазом или при помощи колориметра определяют полученную смешанную окраску, которую сравнивают с окраской раствора, где содержание цинка известно.

Определение цинка основано на его реакции с органическим соединением дифенилтиокарбазоном, обычно называемым дитизоном, которое образует окрашенный в красный цвет дитизонат цинка. С дитизоном реагируют 16 металлов, давая различно окрашенные дитизонаты желтого, коричневого, фиолетового цветов. Присутствие этих компонентов маскировало бы цвет дитизоната цинка и давало бы неверные результаты анализа. При помощи буферной смеси, устанавливающей кислотность среды при pH около 4,5, и в присутствии тиосульфата, образующего прочные комплексные ионы со многими металлами, создается известное препятствие для реакции с дитизоном всех прочих металлов, кроме цинка. Таким образом, цвет, получающийся при реакции с дитизоном, указывает на содержание цинка в исследуемом растворе. Палладий и закисное олово все же будут реагировать в этих условиях, но в исследуемом районе присутствие этих компонентов является маловероятным. Применяемая методика является видоизменением описанного Сэнделом [11] метода смешанной окраски. Дополнительно введена предварительная стадия, заключающаяся в добавлении лимоннокислого аммония с целью связать имеющиеся железо или алюминий.

Оборудование. Мерные цилиндры на 150 *мл*; пипетки на 2 *мл*; пипетки на 10 *мл*; пробирка из стекла пирекс; штатив для пробирок; колориметр и аккумуляторная батарея.

Реактивы. Раствор лимоннокислого аммония (10% по весу на объем дестиллированной воды). Раствор должен быть очищен путем встряхивания его с 0,01-процентным раствором дитизона и последующего фильтрования.

Ацетатный буфер. Смешивают равные объемы 2 н. уксуснокислого натрия и 2 н. уксусной кислоты и очищают, как указано выше.

Раствор тиосульфата натрия (25% по весу на объем дестиллированной воды).

Раствор дитизона. Исходный раствор (0,01 весовых процента) готовят путем растворения дифенилтиокарбазона в четыреххлористом углероде; из него перед каждым опытом приготовляется 0,0005-процентный раствор.

Скорость обработки комплекса: 16 анализов в час.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

С целью внести изменения в методику Сэндела в применении к району Остенвилл, в Станфорде и Остенвилле были проведены лабораторные исследования. Желательно, чтобы в случае, когда содержание цинка в почве возрастает по сравнению с содержанием, которое в данном районе предполагается нормальным, это отражалось в легко различимом изменении окраски, так как повышенное содержание цинка в почве отражает цинковое оруденение в подстилающих породах. При проведении опытов применялся как метод одноцветной окраски, так и метод смешанной окраски с дитизоном, причем определение велось как с колориметром типа Дюбоска, так и с фотоэлектрическим колориметром Луметрона. Было установлено, что метод смешанной окраски в качестве основы полевой методики предпочтительнее, так как он сочетал простоту и скорость с полуколичественным определением.

Исследования по определению нужной пропорции почвы и кислого сернокислого калия показали, что наилучшие результаты получаются при отношении, равном 1 : 1. Удовлетворительные и хорошо воспроизводимые результаты были достигнуты именно при такой пропорции.

Описанный полуколичественный метод был проверен полярографически на 40 пробах. При проверке были получены удовлетворительные результаты. Но надо иметь в виду, что при нагревании 1 *г* почвы с 1 *г* $KHSO_4$ полного сплавления почвы не происходит. Скорее всего SO_3 производит высвобождение части цинка из почвенного комплекса в форме сульфата цинка,

образующегося и растворяющегося благодаря кипячению. Вероятно, не весь цинк, входящий в кристаллическую решетку минералов почвы, извлекается таким образом. Цинк же, удерживаемый в коллоидных мицеллах глины силой электростатического притяжения, может быть освобожден подобно цинку в полуторных окислах железа и алюминия.

ГЕОЛОГИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ РАЙОНА

Свинцово-цинковый район Остенвилл расположен в юго-западной Вирджинии, в 70 милях на северо-восток от Бристоля и в 300 милях к юго-западу от Вашингтона, на восточной стороне Большой долины между горами Блю-Ридж на востоке и плато Алегани на западе.

Резко выступающие хребты, которые простираются от гор Блю-Ридж, окаймляют район с юго-востока. Останцевые горы (клиппены) на северо-западе отделяют район Остенвилл от остальной части Большой долины. Блю-Ридж и клиппены, сложенные устойчивыми нижнекембрийскими кварцитами и кварцитовыми сланцами, достигают высоты более 3 000 футов над уровнем моря. Менее устойчивые нижне- и среднекембрийские доломиты, известняки и сланцы слагают дно долины. Сланцы в долине образуют короткие, низкие, сглаженные гряды и вместе с холмами, сложенными доломитами, представляют собой пенеплен, называемый дном Большой долины, или Гаррисбургским пенепленом. Стос [10] считает этот пенеплен раннетретичным. Пенеплен располагается на уровне порядка 2300 футов. Современная речная сеть углублена на 300 футов, причем водораздельные участки представлены пологими увалами. К известнякам и доломитам, слагающим низкие выровненные участки долины, приурочены свинцово-цинковые месторождения.

Породы района претерпели сильную складчатость и разбиты сбросами. Основное направление структур северо-восточное. Региональные сбросы рассматриваются как проявление аппалачской орогении конца палеозоя.

Наиболее характерной чертой средней части Остенвилла являются остенвиллская антиклиналь, сброс по оси антиклинали и главный сброс на ее юго-восточном крыле; все три элемента структуры параллельны региональной структуре. Другие мелкие нарушения располагаются между двумя упомянутыми сбросами.

Руды Остенвилла залегают в брекчированных породах в сброшенном юго-восточном крыле антиклинали [3]. Браун [2] в статье о зональности руд в Остенвилле следующим образом описывает условия залегания руд:

«Залежи рудника Остенвилл представляют собой рудные тела заполнения трещин и тела замещения в известняках свиты Шеди нижнекембрийского возраста. Месторождение расположено на южном крыле остенвиллской антиклинали и локализуется в породах, интенсивно раздробленных под действием стресса и секущих нарушений. Рудные тела в основном вытянуты параллельно простиранию нарушений. Особенно значительных размеров рудные тела достигают в местах пересечения этих нарушений секущими сбросами, где секущий характер рудных тел устанавливается с полной определенностью. Кроме того, рудные тела стратиграфически приурочены к массивным доломитам на контакте с менее компетентными слоями. В этом месте единственное наиболее крупное рудное тело имеет почти плоский лежачий бок, наклоненный вдоль некомпетентного ложа, и куполообразно замыкается в верхней части. Оруденение сопровождается интенсивной перекристаллизацией пород. Сочетание структурного контроля продольными нарушениями и стратиграфического контроля некомпетентных слоев вызывает образование рудных тел трубообразной формы, расширяющихся близ секущих сбросов. Как продольные, так и секущие сбросы были, видимо, образованы путем сдавливания, хотя секущие сбросы относятся к так называемому «нормальному» типу.

Минералогия месторождений проста. Первоначально добыча руды на руднике велась из остаточных окисленных руд в красной глине, залегающих на приподнятой поверхности доломита. Главным сульфидным минералом является сфалерит. Он обычно окрашен в светлокоричневый цвет, хотя в подчиненном количестве встречаются и смолистые разности сфалерита. Пирит, как и галенит, является обычным минералом месторождения».

Вероятно, отложение руд произошло после образования главных нарушений, сопровождавших аппалачскую орогению, так как рудные тела не нарушены сбросами.

ОПИСАНИЕ ПОЧВ

Почвы района подразделяются на два типа: почвы, которые образовались из подстилающих пород, и почвы, образовавшиеся из переотложенного материала. Оба типа почв — остаточные. Различие между ними заключается лишь в источнике исходного материала. Оба типа большей частью нормально развиты и имеют четко выраженный профиль благодаря длительному процессу выветривания. Имеются также молодые почвы, образующиеся из обоих типов материнского материала. Они характеризуются меньшей степенью изменения первичного материала и слабее выраженными горизонтами профиля.

Бóльшую часть площади покрывают почвы, образовавшиеся из перенесенного материала, что доказывается широким распространением полуокатанных галек кварцитов и кварца, а также более мелких их обломков. Предполагается, что источником материала этих почв послужили наносы древней реки Нью-Ривер, которая меандрировала по плоской поверхности дна долины в третичное время, отлагая аллювиальный материал на дне долины. В результате исследования установлено, что почва произошла из аллювия, содержащего окатанные обломки пород, и что она залегает на горизонте, не содержащем

обломков и непосредственно перекрывающем выходы доломитов.

Точно наметить границу между двумя типами почв трудно, в связи с далеко зашедшим процессом выветривания в этом районе. В результате большая часть обломочного материала потеряла свою первоначальную форму. Только наиболее устойчивые составные части, подобные кварцу и кварцитам, все еще удается определить. Там, где отсутствуют такие устойчивые обломки пород, определить происхождение почвы трудно, за исключением тех случаев, когда наблюдается непосредственный ее контакт с поверхностью выходов пород и где происхождение почвы за счет доломитов не вызывает сомнений. В некоторых почвах можно наблюдать слои, параллельные контактирующему выходу доломита. Это обстоятельство рассматривается как указание того, что почва произошла из доломитов.

Описанные выше условия преобладают на вершинах холмов, представляющих собой прежнее дно долины. Однако там, где аллювиальный материал пенеплена глубоко размыт, или где имеется много выходов коренных пород, почва с них обычно снесена. Склоны размытых участков покрыты аллювиальным материалом, переместившимся вниз по склону. При этом образуются почвы, которые по облику можно принять за поверхностные разности. Таким образом, на склонах может быть тонкий покров почвы, происшедший за счет аллювия древних речных террас, переместившегося под действием силы тяжести.

В процессе сползания почвы этот смещенный материал, вероятно, перемешивался с остаточным. В этих случаях почвы современных потоков долины могут иметь смешанное происхождение. Происхождение почвы за счет доломитов хорошо заметно в близлежащих открытых выработках, из которых с давних времен велась добыча карбонатов свинца и цинка. Однако следует указать, что на большей части изученной площади почвы на поверхности и близ поверхности произошли за счет аллювиального материала.

Большое количество осадков в районе исследований (около 1100 *мм* в год) вызывает сильное выщелачивание карбоната кальция из почв, расположенных на хорошо дренируемых холмах и склонах; таким образом, pH колеблется от 3,5 до 5,0. В потоках и на дне долин и в местах слабого стока pH может возрастать до 7,0 и даже до 8,0 [1].

Чтобы оценить пригодность метода исследования проб почв как средства поисков, было применено два способа опробования. Первый способ заключается в сборе проб по сетке в 100 фу-

[1] pH было определено для 336 проб почв; это означает, что исследовалась каждая пятая проба.

тов на заведомо оруденелых площадях и на смежных с ними участках, на которых предполагается отсутствие руды. Второй способ заключается в отборе проб по профилям, отстоящим друг от друга на расстоянии 500 футов, при интервалах между пунктами взятие проб в 100 футов. Эти профили начинаются на оруденелых участках и пересекают далее пустые площади. Конечные участки профилей заходят на площади, где не установлено наличие или отсутствие оруденения, на расстояние около 200 футов. Опробование неизученных площадей на этих интервалах было проведено для более широкого обоснования картины распределения цинка, а также с тем, чтобы изучить различия в региональном содержании цинка в почвах по сравнению с различиями, отмеченными над известным оруденением и вблизи него.

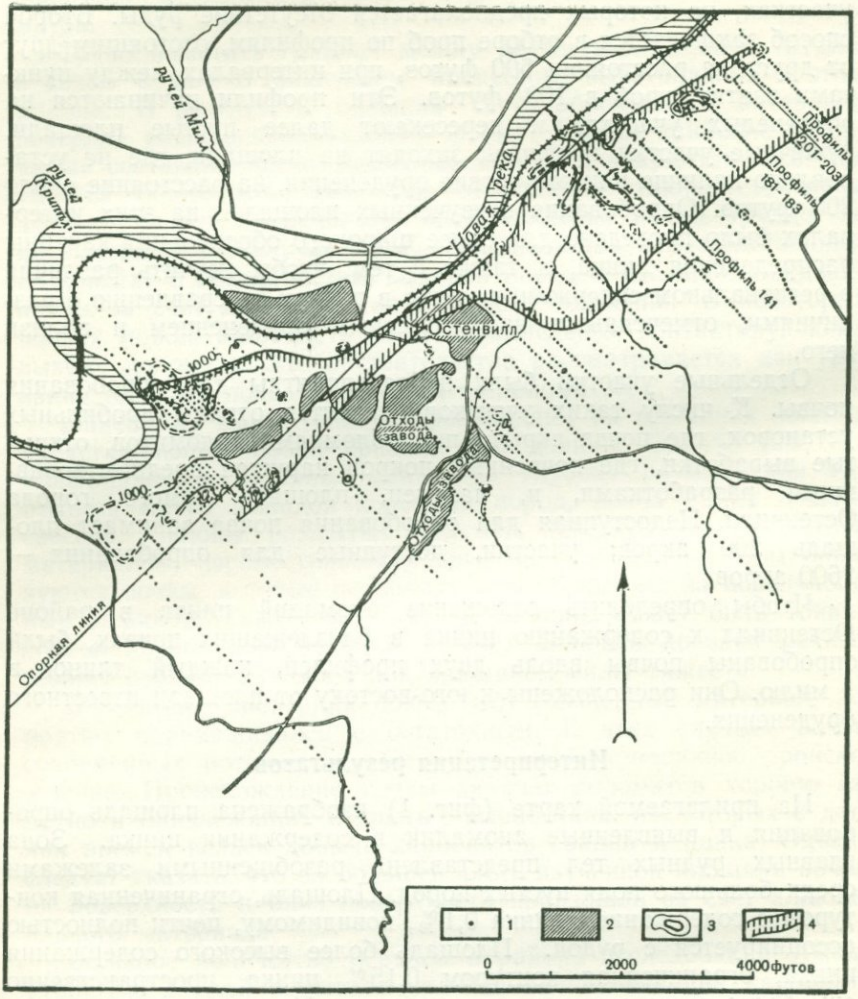
Отдельные участки были неблагоприятны для опробования почвы. К числу таких участков относятся отвалы дробильных установок, где почва скрыта под обломками доломитов, открытые выработки, где почвенный покров нарушен предшествовавшими разработками, и, наконец, площадь самого города Остенвилл. Недоступная для опробования почва занимает площадь 200 акров; участки, доступные для опробования, — 2600 акров.

Чтобы определить отношение аномалий цинка в районе Остенвилл к содержанию цинка в близлежащих почвах, были опробованы почвы вдоль двух профилей, каждый длиной в 1 милю. Они расположены к юго-востоку от площади известного оруденения.

Интерпретация результатов

На прилагаемой карте (фиг. 1) изображена площадь опробования и выявленные аномалии в содержании цинка. Зона главных рудных тел представлена разобщенными залежами среди большого поля пустых пород. Площадь, ограниченная контуром с содержанием цинка 0,1%, повидимому, почти полностью ассоциируется с рудой. Площадь более высокого содержания цинка, ограниченная контуром 0,15% цинка, пространственно еще более тесно связана с оруденением. Имеется несколько разобщенных аномалий, причем границы их совпадают с границами рудной зоны.

Заслуживает внимания тот факт, что площади аномалий цинка обычно находятся вдоль линий древних сбросов в коренных породах или располагаются над пересечениями этих линий. Большинство аномалий, вероятно, действительно связано с нарушениями, развитыми по линиям древних сбросов, однако точное расположение нарушений часто оказывается неизвестным и не все нарушения могут быть отмечены.



Ф и г. 1. Схема, иллюстрирующая связь аномалий цинка в почве с зоной главных рудных тел. Остенвилл, Вирджиния.

1 — места взятия проб; *2* — площади, не пригодные для опробования; *3*, *4* — содержание цинка в почвах (в десятитысячных долях процента); *5* — зона главных рудных тел.

Площадь высокого содержания цинка в юго-западной части зоны главных рудных тел отражает наличие выхода окисленного рудного тела сульфидов цинка. Открытые выработки расположены к северо-востоку от вырабатываемого окисленного рудного тела по падению рудной залежи. Вдоль края большой открытой выработки опробование не производилось вследствие несомненного загрязнения почвы при горных работах. Простирание аномалии к юго-западу, за пределы известного рудопроявления, совпадает с полосой расположения небольших выработок, в пределах которой, повидимому, не было обнаружено промышленного оруденения.

Была установлена группа аномалий непосредственно к северу от юго-западного края рудной зоны. Они связаны с рудой, которая не выходит на поверхность и находится на некоторой глубине под покровными рыхлыми отложениями. Почва в этом месте переотложена; исключением являются склоны впадин, где почвы, возможно, смешанного происхождения. Все же, как это указано на карте, почвы здесь отражают наличие руды на глубине.

Северо-восточнее рудная зона значительно суживается. Никаких аномалий здесь не отмечено, за исключением аномалий над секущими сбросами и близ небольшой карстовой воронки. Так как эти аномалии лежат по падению рудных залежей, величина их недостаточна, чтобы привлечь внимание при поисках.

Далее к северо-востоку зона главных рудных тел снова расширяется, но заметных аномалий в ней нет вплоть до участка, где имеются секущие нарушения. Породы участка претерпели интенсивное и сложное дробление, которое частично может объяснить наличие аномалий. На запад от реки, в том месте, где русло ее выходит за пределы рудного поля, расположено несколько старых поверхностных выработок в окисленных рудах, наличие которых и может объяснить аномалии к западу от реки. Высота холмов, расположенных к югу и востоку от реки, такова, что загрязнение за счет старых разработок представляется маловероятным. Характерно, что почвы на холмах — переотложенные, в противоположность почвам остаточного или смешанного происхождения в местах, где участки их развития пересекаются рекой. Оба типа почв отличаются высоким содержанием цинка, что связано, повидимому, с оруденением.

Группа аномалий далее к северо-востоку также, вероятно, служит указанием присутствия оруденения у секущего сброса. И, наконец, относительно узкий пояс аномалий протягивается на северо-восток к окончанию рудной зоны.

Небольшая группа проб с высоким содержанием цинка была отобрана непосредственно к востоку от шоссе в том месте, где шоссе пересекает южную часть обследованной площади. Это

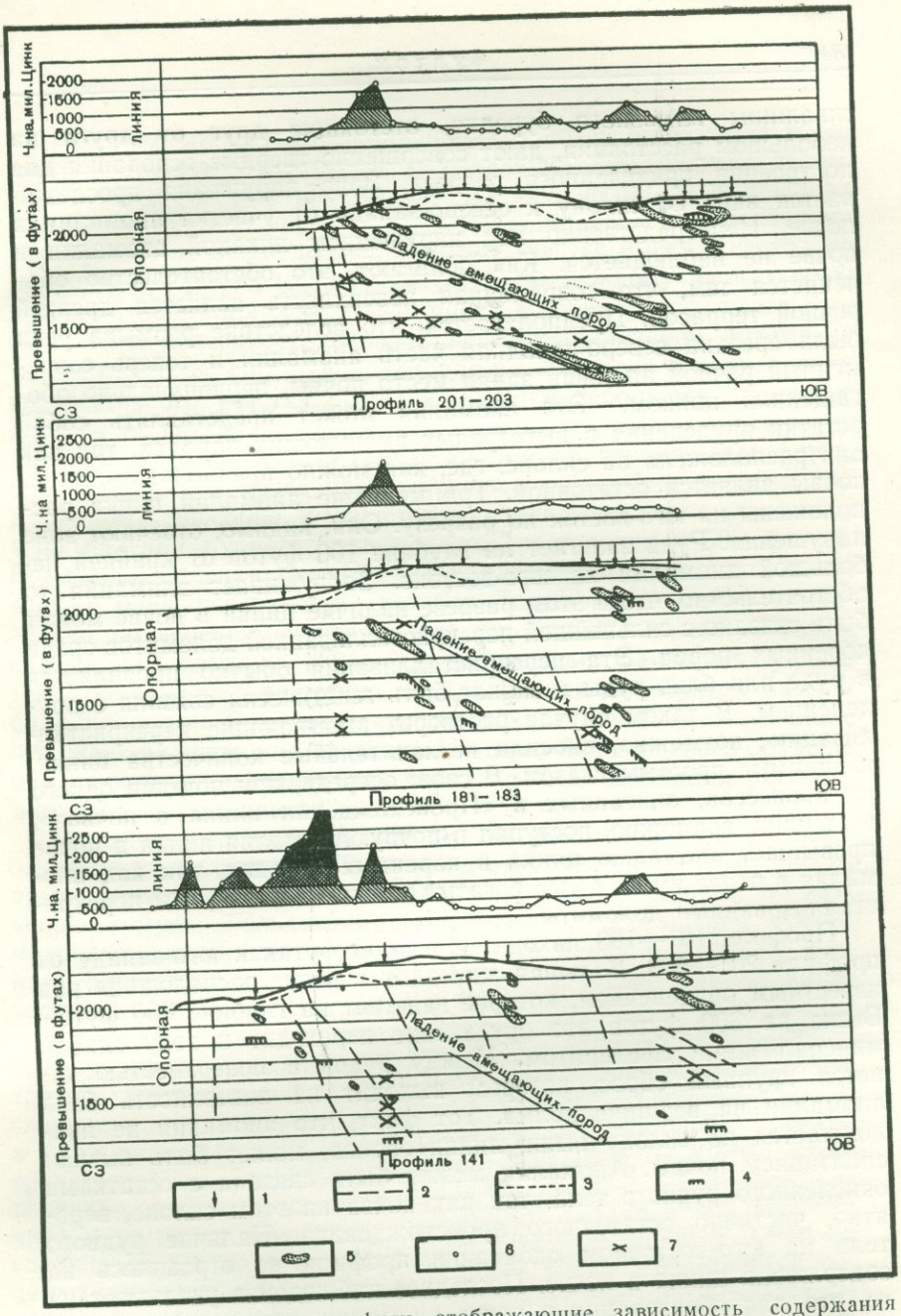
обстоятельство, видимо, связано с наличием сфалеритовой минерализации, которую можно наблюдать здесь в случайных обнажениях.

При опробовании почв опасались возможного загрязнения их при раздувании ветром отвалов обогатительной фабрики, содержащих некоторое количество цинка. Однако исследование проб показало, что количество цинка, перенесенного ветром из материала отвалов, настолько незначительно, что не может служить помехой для настоящего метода. Следует только внимательно относиться к отбору проб на тех участках профилей, которые близко подходят к современным отвалам. В подобных местах, однако, в пробах, отобранных при проходке скважин через явные продукты отвалов, рассеянные ветром, на глубине от 2,1 до 2,4 фута не обнаружено повышенного содержания цинка. На двух фермах были обнаружены единичные аномалии, связанные, вероятно, с загрязнением. Аномалии, происхождение которых, возможно, связано с загрязнением, не оконтуривались.

По двум длинным профилям опробования, начатым к юго-востоку от Остенвилла и пересекающим дорогу на Поплер-Камп Маунтин, в точке, удаленной от Остенвилла на две трети дистанции между названными пунктами, обнаружено невысокое содержание цинка в почве. Оба профиля проходят вблизи границ открытых выработок на железную руду, расположенных у подножия горы. Но, повидимому, в почве с железом ассоциируется незначительное количество цинка. Можно отметить, что большая часть профиля проходит по участку, где развита коллювиальная почва. Этот факт может объяснить низкое содержание цинка, так как коллювиальные почвы произошли из материала кварцитов и сланцев, который был снесен вниз по склонам гор с юго-восточной стороны надвига Поплер-Камп.

Карта иллюстрирует результаты, которые можно получить, применяя данный метод к площади, где отсутствуют выработки. Места с высоким содержанием цинка можно рекомендовать как участки для заложения разведочных скважин. Бурение в Остенвилле, основанное на подобных рекомендациях, обнаружило зону, включающую главные рудные тела.

Вертикальный профиль (фиг. 2) позволяет интерпретировать данные, собранные в процессе исследований. Профиль 201—203 через северо-восточную оконечность зоны главных рудных тел иллюстрирует взаимоотношения почвенного цинка с рудой. Наибольшая аномалия близ северо-западного окончания профиля расположена вертикально над известным оруденением, которое находится на глубине от 400 до 700 футов, а также над залегающим на небольшой глубине сфалеритовым оруденением и по его падению. Расположенные по этому профилю многочисленные



Ф и г. 2. Вертикальные профили, отображающие зависимость содержания цинка в почве от геологического строения участка. Остенвилл, Вирджиния.

1 — расположение буровых скважин; *2* — нарушения; *3* — основание рыхлых образований; *4* — кровля руды; *5* — сильная гидротермальная перекристаллизация; *6* — содержание цинка в пробах (в десятитысячных долях процента); *7* — слабая минерализация сфалеритом.

скважины алмазного бурения, отстоящие друг от друга на небольшом расстоянии, дают совершенно твердые основания для построения приведенного разреза. Зона нарушения прослеживается вниз по склону к северо-западу от участка аномалии в почве. Непосредственно над нарушением никакой аномалии в почве не наблюдается. Как полагают, это обстоятельство объясняется тем, что современная поверхность является древней речной террасой. Предполагается, что вследствие размыва реки была срезана северо-западная часть аномалии и теперь современный речной аллювий занял место почвы, первоначально обогащенной цинком. Эта аномалия может представлять собой остатки оруденения в выветрелых вмещающих породах, так как она расположена на склоне, где, как можно предполагать, часть почвы является остаточной. Три меньшие аномалии цинка расположены на юго-восток по разрезу. Они, видимо, отвечают зоне нарушения. Руда залегает на глубине 100 футов от крайней небольшой аномалии на юго-востоке. Заслуживает внимания то обстоятельство, что в этом разрезе наличие цинка в почве может быть связано с сильнейшей перекристаллизацией доломитов среди коренных пород. Эта перекристаллизация обычно проявляется в руде или близ руды и может быть генетически связана с оруденением. В таком случае растворы, вызывающие перекристаллизацию, возможно, вносили незначительные количества цинка, невидимые простым глазом. В свою очередь, при помощи одного из процессов, описанных в «Происхождении цинка в почвах», этот цинк, возможно, поступал в почву. Аномалия цинка в почве превышает аномалию цинка в коренных породах, так как аномалия в почве имеет более богатый источник цинка, чем перекристаллизованные доломиты.

Профиль 181—183 находится в 1000 футах к юго-западу от профиля 201—203. Большая аномалия в почве расположена над известным оруденением, которое залегает на глубине 600 футов. Выше на 300 футов это оруденение переходит в зону слабой минерализации сфалеритом. Между рудой и поверхностью тянется крупный сброс, который выходит на поверхность близ аномалии на вершине холма. Тот факт, что аномалия не продолжается по склону выше линии сброса, может быть вызван сползанием почвы. Аномалия может быть связана с остатками окисленного рудного тела, так как почва на этом склоне, вероятно, частично остаточного происхождения. Наличие рудного тела на юго-восточном окончании профиля не отразилось на содержании цинка в почве. Последнее наблюдение указывает на то, что для образования в почве аномалии, связанной с рудой, необходимо наличие нарушений, которые служили бы подводящими каналами. На этом участке профиля руда, не отмеченная аномалией цинка в почве, залегает на глубине 900 футов.

По профилю 141 аномалия цинка в почве приурочена к его северо-западному участку и расположена над рудным телом, залегающим на глубине от 250 до 450 футов. В скважинах алмазного бурения на меньшей глубине никакой минерализации сфалеритом не наблюдалось. На этом участке имеется несколько нарушений, причем можно отметить, что каждому из них соответствует аномалия содержания цинка в почве. В этой части профиля близ поверхности сильной перекристаллизации доломитов не наблюдается. Над рудой, которая расположена в направлении юго-восточного участка профиля, имеется небольшая аномалия, которая не связана с известным сбросом, а лежит несколько по падению рудного тела. Руда находится на глубине 900 футов. Эта аномалия в почве прослеживается от профилей 121 и 131 к данному профилю и кажется параллельной, если учитывать угол падения рудного тела на этом расстоянии (1500 футов). Возможно, сильная гидротермальная перекристаллизация, отмеченная близ поверхности, которая также расположена параллельно оруденению, контролирует аномалию в почве. Видимо, содержание цинка в почве здесь указывает на выход рудного тела. Заслуживает внимания минерализация сфалеритом на глубине 600 футов. Возможно, что аномалия в почве на юго-востоке отражает наличие еще не установленного более бедного оруденения цинком в подстилающих породах; тогда аномалия расположится по их падению.

Изучение горизонта почвы A_1, то есть слоя гумуса, было основано на выдвинутой Гольдшмидтом концепции о возможности применения в ходе геохимических исследований данных по изучению гумуса. Гольдшмидт [4] объясняет обогащение гумуса микроэлементами как результат захвата цинка в растворе корнями растений и усвоения его в их тканях; таким образом, когда листва отпадает и разрушается, эти элементы накапливаются в гумусовом слое. Обогащение гумуса происходит благодаря выносу легко растворимых компонентов и образованию более трудно растворимых веществ, содержащих микроэлементы, связанные в гумусовом материале. Опробование гумуса в Остенвилле было проведено на 263 пробах, взятых непосредственно над горизонтом глубиной 2,1—2,4 фута. Анализы показали, что содержание цинка в слое гумуса очень неустойчиво и не имеет ясной связи с содержанием цинка в почве на глубине от 2,1 до 4 футов. Возможно, случайный характер содержания цинка в гумусе вызван беспорядочным распределением растений, аккумулирующих цинк. Во всяком случае, в районе Остенвилла цинк, определенный в гумусе данным методом, ни в какой степени не отображает присутствия руды на глубине.

ПРОИСХОЖДЕНИЕ ЦИНКА В ПОЧВАХ

Проблема объяснения происхождения цинка в почвах характеризуется двумя аспектами: наличием цинка в почвах, образовавшихся из перенесенного материала, и его присутствием в остаточных почвах.

Легче разрешить вопрос, связанный с наличием цинка в остаточных почвах. В этом случае почвы образуются на месте при выветривании подстилающих пород. Минерализующие растворы проникают в эти породы и в определенных благоприятных местах отлагают сульфид цинка. Руда накапливается в виде отдельных скоплений (пятнами) по всей весьма значительной мощности вмещающих пород. В некоторых местах концентрация минералов достигает рудной концентрации; в других местах она была слабее и проявляется как вкрапленное оруденение. Когда лежащие над вертикальной зоной цинкового оруденения породы выветриваются, часть исходного материала почвы (то есть карбонаты кальция и магния) выносится прочь, что вызывает концентрацию цинка в почве, оставшейся на месте. Можно ожидать, что образующиеся при окислении сульфидов кислые растворы будут выносить цинк. Вероятно, часть цинка действительно выносится, но несомненно, что, в конце концов, часть этого металла остается в почве. Карбонаты цинка и свинца находят в самых нижних горизонтах почвы, где они присутствуют в щелочной среде. Концентрации цинка, определенные в процессе опробования почвы, имеются в кислой среде с pH, колеблющимся в пределах от 3,5 до 7,0, а для большинства образцов — между 4,0 и 5,0.

Сложнее объяснить происхождение цинка в почве, возникшей из перемещенного материала. Возможно, что наблюдаемые аномалии цинка обусловлены его отложением вместе с аллювием и что цинк совершенно не связан с сульфидными рудными телами в подстилающей породе. Однако фиг. 1 показывает, что концентрация цинка в почве не случайна, а связана с зоной главных рудных тел, залегающих в доломите.

В качестве возможного фактора перемещения цинка от минерализованных подстилающих пород в покрывающие их почвы можно выдвинуть фактор циркуляции подземных вод. Глубокая циркуляция и возвращение воды к поверхности или в близкие к поверхности слои может объяснить появление цинка в почвах. Точные данные о глубокой циркуляции грунтовой воды весьма немногочисленны. В статье о грунтовых водах источников Уорм-Спрингс в Джорджии Хьюит и Крикмей [6] считают, что метеорные воды просачиваются вниз до глубины более 2000 футов, а затем возвращаются на поверхность. Режим грунтовых вод

ниже поверхности, выработанной на зрелых стадиях развития рельефа, а также в складчатых и нарушенных породах, подобных ретенвиллским, описан в работе Толмена [13].

Доказательства глубокой циркуляции воды в Остенвилле обнаружены в шахте на глубине около 700 футов. Здесь найдены карбонаты и силикаты цинка и лимонит вдоль сброса в пустотах растворения и в виде небольших полностью окисленных рудных тел. Предполагается, что этот тип циркуляции происходил в третичное время, когда данный район был местами превращен в пенеплен и когда его поверхность соответствовала весьма зрелой стадии развития рельефа. Грунтовые воды продвигались по сбросам и нарушенным породам, которые служат структурным контролем рудных тел. Цинк выщелачивался из руды и выносился токами грунтовых вод вдоль этих путей. Часть этого перенесенного цинка была затем отложена в почвах в местах выхода вод из основных трещин. Это обстоятельство может объяснить аномалии цинка, отмеченные в почвах, расположенных над выходами нарушений. Тот факт, что не все выходы нарушений обнаруживают аномалии цинка, указывает на существование местами значительного подземного потока, образующего ряд депрессионных воронок с различным уровнем воды. Полагают, что цинк отлагался из растворов либо при испарении по стенкам капилляров, либо путем осаждения в результате обменных химических реакций. Последние происходят, когда грунтовые воды поступают в окислительную среду зоны аэрации. В некоторых местах отсутствие аномалий над известным оруденением может быть объяснено реакцией между карбонатами боковых пород и большей частью переносимого растворами цинка. Таким образом, в воде, достигающей почвы, большая часть содержавшегося в ней цинка удалена.

Последующая эрозия сильно видоизменила условия, описанные выше. При расчленении пенепленезированного дна долины большая часть материала почвы и пород была унесена рекой Нью-Ривер и ее притоками. Врез в древнее дно долины вызвал третье изменение. Процессы выветривания производили непрерывные изменения в почвах. Тем не менее в почвах остается еще некоторое количество цинка, которое возможно определить при помощи описанных выше методов. Вероятно, определенный таким образом цинк генетически связан с рудопроявлением в подстилающих породах. Следовательно, этот способ дает ключ к определению местоположения оруденения, несмотря на те изменения, которые оно претерпело со времени своего отложения под действием эрозии.

Изложенные выше возможные способы происхождения цинка в почве лишь предположительны. Все же заслуживает внимания тот факт, что объяснения, связывающие наличие повышенного

содержания цинка в почвах с оруденением в подстилающих породах, представляются возможными, хотя эта точка зрения и трудно доказуема.

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА К ПОИСКАМ

Как было показано, можно установить зависимость между содержанием цинка в почве и цинковым оруденением в коренных породах, залегающих под почвой и закрытых ею. Основываясь на этом, можно считать, что описанный метод исследований почвы применим в районах, где нет обнажений коренных пород. При помощи этого метода поисков преодолеваются неблагоприятные условия, которые создает отсутствие обнажений в районах, закрытых почвой, и значительно возрастает количество площадей, доступных для изучения.

При данном методе поисков строение избранной для исследования широкой площади должно быть наиболее благоприятным, насколько это возможно определить при плохой обнаженности района. При предварительном выборе широкой площади следует рассмотреть все известные благоприятные для оруденения геологические факторы. После того как такая площадь будет установлена, разрабатывается детальная программа поисков. Следует придерживаться частой сетки опробования почвы, достаточной для выявления значительных аномалий содержания цинка в почве. Сетка и интервалы между пунктами взятия проб будут варьировать в зависимости от изучаемого района и должны определяться в каждом отдельном случае для каждого участка. Когда обнаружены пробы с высоким содержанием цинка, следует определить точные границы аномалии путем опробования через близкие интервалы. Попутно с опробованием почвы следует вести детальное геологическое картирование доступных обнажений и наносов. Таким образом, опробование почвы является одним из элементов в программе поисков.

При полевых работах, проделанных автором, попеременно работали два ассистента в качестве коллектора и лаборанта, производившего взвешивание, сплавление и кипячение. Автор вел записи, производил химические анализы и с помощью своих ассистентов обрабатывал материалы исследований.

Видимо, наиболее удовлетворительная организационная схема поисковой партии должна быть следующей. Действенный полевой отряд может состоять из геолога, который картирует обнажения и наносы, и двух коллекторов, ведающих опробованием почв, причем один из них должен вести запись данных о местах взятия проб почвы, а другой — непосредственно ведать сбором проб. В партию следует включить еще двух аналитиков, которые остаются на полевой базе; один из них должен заниматься

сокращением и дроблением проб, взвешиванием, сплавлением и кипячением их; другой обязан делать химические анализы и записывать результаты. Собранные за день пробы просушиваются ночью. На следующий день эти пробы подготавливают к анализу, исследуют и результаты наносят на карту. Таким образом, при ежедневном сборе проб всегда можно руководствоваться результатами предыдущего дня. При этом способе обнаруженные аномалии можно быстро выделить, определив их протяженность. Геолог сопоставляет результаты анализов почвы со своими данными и на этом основании планирует программу работ.

Указанная выше программа должна способствовать выделению внутри первоначальной большой площади той ее части, которая представляет особый интерес и где детальные геологические и химические данные кажутся благоприятными. Внутри этой площади должны быть проведены расчистки, бурение или другие вскрытия коренных пород. Только применяя эти методы исследования, можно установить наличие оруденения. Полуколичественные химические анализы почв могут лишь указать направление и ограничить площадь возможной минерализации, но чтобы доказать наличие оруденения, необходимы полные геологические исследования. Главным фактором, обеспечивающим полноту и скорость исследования площади, являются интервалы, через которые ведется опробование. Тем не менее должен быть найден компромисс между полнотой и скоростью исследования: пробы должны быть распределены на расстоянии, достаточно близком для того, чтобы не пропустить заметных аномалий; в то же время пункты их взятия следует намечать на достаточном удалении друг от друга, чтобы покрыть ими площадь с наименьшими затратами. При исследовании в Остенвилле было использовано два метода: опробование по сетке и опробование через широкие интервалы по профилям, заложенным перпендикулярно к предлагаемому простиранию оруденения. Сетка использовалась при детальном исследовании небольших площадей, профили — для больших площадей. Опробование по сетке наиболее применимо там, где нельзя высказать никаких предположений относительно возможного простирания оруденения. Если предположить, что протяженность аномалии особенно велика, то можно выбрать сетку с наибольшими интервалами пересечений и наименьшим числом точек взятия образцов. Там, где предполагается большая протяженность аномалии в почве по простиранию и небольшая ширина ее, наиболее эффективно опробование через близкие интервалы по профилям, перпендикулярным к предполагаемому простиранию. Наиболее быстрым способом является опробование вдоль дорог, так как при этом условия проходимости более благоприятны и отпадает нужда в компасе при следовании по маршруту. Описанный химический метод специфи-

чен для цинка, и его пригодность установлена в районе, где преобладают кислые глинистые почвы. До того как применять данную частную методику к другим районам, совершенно необходимо изучить характер той площади, на которой планируется применение этой методики, с учетом присутствующих минеральных ассоциаций, характера коренных пород, природы и свойств почвенного покрова. Изменения в свойствах почв или химическом взаимодействии металлов могут вызвать некоторую модификацию способа отбора проб или методов анализа. Тем не менее мы полагаем, что основной результат, полученный при данных исследованиях и заключающийся в том, что содержание цинка в наносах может отражать цинковое оруденение в подстилающих породах, имеет большое значение и будет широко использован на практике.

Остенвилл, Вирджиния.

ЛИТЕРАТУРА

1. Berg H., On plant available zinc in soil, *Koniglige Videnskabers Selskab, Forh.*, **XX**, No. 11, S. 41—44 (1947).
2. Brown W. H., Quantitative study of ore zoning, Austinville Mine, Virginia, *Econ. Geol.*, **30**, No. 4, p. 425—426 (1935).
3. Currier L. W., Zinc and lead region of southwestern Virginia, *Virginia Geol. Survey Bull. 43*, p. 11 (1935).
4. Goldschmidt V. M., Drei vortrage über geochemie, *Geol. fören. Stockholm Förh.*, **56**, S. 425 (1934).
5. Hawkes H. E., Annotated bibliography of papers on geochemical prospecting for ores, *U. S. Geol. Survey Circ. 28* (1948).
6. Hewett D. F., Crickmay G. W., The warm springs of Georgia, *U. S. Geol. Survey Water-Supply Paper 819*, p. 33 (1937).
7. Hibbard P. L., The chemical status of zinc in the soil with methods of analysis, *Hilgardia*, **13**, p. 12—19 (1940).
8. Lakin H. W., Stevens R. E., Almond H., Field method for the determination of zinc in soils, *Econ. Geol.*, **14**, p. 296—306 (1949).
9. Lyman C., Dean L. A., Zinc deficiency in pineapples relative to soils and plants, *Soil Sci.*, **54**, p. 315 (1942).
10. Stose G. W., Miser H. D., Manganese deposits of western Virginia, *Virginia Geol. Survey Bull. 23*, p. 23 (1922).
11. Sandell E. B., Colorimetric determination of traces of metals, p. 453, Interscience Publishers, New York, 1944.
12. Sherman G. C., McHargue J. S., Methods for determination of copper and zinc in soil, *Assoc. of Off. Agric. Chem.*, **XXV**, p. 510—513 (1942).
13. Tolman C. F., Ground W., McGraw-Hill Book Co., New York, p. 296—300 (1937).
14. Vogt T., Bergh H., Geokjemisk og geobotanisk malmleting XI Sink og i jordprver, *Kongelige Norske Videnskabers Selskab, Forhandlinger*, **XX**, No. 26 (1947).

Л. С. ХАФФ

АНОМАЛЬНОЕ СОДЕРЖАНИЕ МЕДИ, СВИНЦА И ЦИНКА В ПОЧВАХ БЛИЗ РУДНЫХ ЖИЛ[1]

С целью исследования поведения меди, свинца и цинка в процессе образования остаточных почв были произведены испытания образцов нормальных почв и почв, находящихся вблизи рудных жил. Содержание меди, свинца и цинка в неминерализованных подстилающих породах для каждого металла колеблется от 0,002 до 0,02% и примерно то же содержание отмечается в нормальных почвах. Больше чем в 14 изученных жилах содержание этих металлов в почвах, взятых вблизи жил вверх по склону холма, только незначительно выше указанных величин. Почвы же, расположенные непосредственно над жилой или вблизи нее вниз по склону, содержат обычно гораздо более высокие концентрации металла, достигающие 1%.

Определенные вблизи каждой жилы отношения наибольшего содержания металла к наименьшему колеблются в пределах 106 : 1 для меди, 170 : 1 для свинца, 11 : 1 для цинка. Колебания в содержании металла в почвах достаточно высоки, чтобы позволить легко обнаружить большинство геохимических аномалий при помощи аналитических методов ускоренного, или «полевого», типа.

Геохимическая аномалия в почве близ жилы расплывчатая и слабая в противоположность резко высокой аномалии в невыветрелой породе. Аномалия в почве характеризуется асимметричностью с нормальными, или «фоновыми», значениями невдалеке от жилы вверх по склону, резко высокими близ жилы и постепенно падающими на расстоянии более чем несколько сот футов вниз по склону. Вообще аномалии в почвах характеризуются величинами, которые могут быть легко объяснены простым механическим смешением материала жилы и вмещающих пород в процессе выветривания и сползания продуктов выветривания вниз по склону.

Химические анализы почв на некоторых жилах показали присутствие заметных количеств рудных металлов, не увязывающееся с минералогическим составом жил на выходе. Химические анализы почв позволили определить местоположение ряда жил, несмотря на то, что они были полностью скрыты остаточной почвой. Приводятся два случая, когда химические методы были использованы при определении скрытого простирания уже известных жил. Поиски с помощью опробования поверхностной почвы через интервалы 50—100 футов с последующим анализом проб ускоренными методами, очевидно, в состоянии определить местонахождение некоторых скрытых остаточной почвой жил. Однако прежде чем можно будет установить точные границы этого поискового метода, необходимо разрешить целый ряд вопросов.

ВВЕДЕНИЕ

Рудные месторождения обычно покрыты наносами, в почве которых концентрация рудных металлов ниже, чем в руде, но все же выше, чем обычная концентрация металлов в почвах

[1] Huff L. C., Abnormal copper, lead and zinc content of soil near metalliferous veins, *Econ. Geol.*, **47**, No. 5, p. 517—542 (1952).

районов, удаленных от какой бы то ни было руды. Лишь недавно с применением анализа следов металлов к изучению рудных месторождений эти переходные зоны — геохимические «ореолы», или «аномалии», — получили полное признание. Было показано, что имеется два рода аномалий: 1) «первичные» аномалии в невыветрелых горных породах близ рудного тела, очевидно сингенетичные рудному месторождению, и 2) «вторичные» аномалии в выветрелых породах, почве, аллювии, растительности или воде близ руды, которые создаются вследствие выветривания и других вторичных процессов, действующих на руду и вмещающие породы первичной аномалии. Систематические поиски геохимических аномалий привели к открытию нескольких рудных залежей и привлекают все возрастающее внимание как вспомогательное средство при поисках полезных ископаемых. Путь развития методики «геохимических поисков» суммирован Е. Сергеевым [28], В. Соколовым [30] и Х. Хоукинсом [12, 13].

На протяжении нескольких лет Геологическая служба США осуществляла план развития и изучения аналитических методов, пригодных для геохимических поисков, и руководила экспериментальными геохимическими исследованиями в районах известных рудных тел. В немногих словах, план этот призван обеспечить рудную промышленность необходимыми сведениями относительно преимуществ и недостатков геохимических методов поисков. Признано, что до того, как геохимические поиски приобретут широкое применение, необходимы основательные знания относительно формы и характера геохимических аномалий около известных рудных тел, способов их лучшего обнаружения и отношения к другим геологическим критериям, обычно применяемым при поисках.

Настоящее исследование имело своей целью получение предварительных данных о геохимических поисках с помощью анализов почв. Наборы образцов почв были взяты в районе 14 металлоносных жил, частично или полностью скрытых под остаточной почвой. Пробы проанализированы на медь, свинец и цинк методом «анализов следов». Для сравнения подобным же методом проанализированы образцы почв, которые произошли за счет выветривания обычных изверженных пород. Данные о геохимическом фоне для нормальных пород и почв приводятся в статье впервые. В следующем разделе помещены результаты химического анализа почв, собранных вблизи жил. В последующих разделах дается интерпретация этих результатов и некоторые выводы относительно геохимических поисков с помощью анализа почв. Предполагается, что многие из полученных выводов можно применять при геохимических поисках рудных месторождений и другого типа.

СОДЕРЖАНИЕ МЕТАЛЛОВ В НОРМАЛЬНЫХ ПОРОДАХ И ПОЧВАХ

Для правильной оценки аномального содержания металла в почвах рудного месторождения необходимо учитывать нормальную (обычную), или фоновую, концентрацию металлов в неминерализованных породах и связанных с ними почвах. Составленная к настоящему времени Ранкама и Сахама ([25], табл. 5, 52) сводка содержаний меди, свинца и цинка в нормальных породах дана в табл. 1. Содержание этих металлов в горных породах находится в основном в пределах от 0,002 до 0,02%, причем цинка обычно больше меди, а меди больше, чем свинца.

В табл. 1 дана также сводка содержаний меди, свинца и цинка в нормальных почвах. Содержание этих металлов в почвах кажется ниже, чем в породах, и колеблется обычно в пределах от 0,001 до 0,01%. Содержание цинка здесь также превышает содержание меди, а меди — свинца.

Интерпретируя результаты, основанные на этих величинах, следует помнить, что анализы следов металлов трудны и их результаты по сравнению с обычными качественными анализами отличаются неточностью.

Необходимо также помнить, что проблема опробования с отбором «средних» проб представляет значительные трудности и может привести к дополнительному источнику ошибок. Тем не менее из цифр, приведенных в табл. 1, ясно, что природные процессы, которые превращают породу в почву, могут вызывать частичное выщелачивание и вынос меди, свинца и цинка, присутствующих в материнских породах, но что полностью эти металлы не выносятся.

Распределение меди, свинца и цинка по профилю почвы дает ценный ключ к определению поведения этих металлов во время формирования почвы. Ученые почвоведы более или менее согласны с тем, что на содержание меди и цинка в почвах влияет содержание глинистой части, содержание органики и кислотность почвы.

Медь и цинк охотно накапливаются в почвах с высоким содержанием глины или органики и выносятся из кислых почв [10, 14, 33]. В некоторых профилях происходит концентрация меди и цинка на поверхности почвы, а в других — их частичное выщелачивание с поверхности почвы. В отношении же свинца поверхность почвы также может быть либо обогащенной, либо нет. Для многих из изученных профилей почв устанавливается определенное соотношение между содержанием следов металлов в почвах и содержанием их в подстилающем материале, из которого они образовались. Приведенные выводы основываются глав-

Таблица 1

СРЕДНЕЕ СОДЕРЖАНИЕ МЕДИ, СВИНЦА И ЦИНКА В НОРМАЛЬНЫХ ПОРОДАХ И ПОЧВАХ

(в десятитысячных долях процента)

	Разновидности	Медь	Свинец	Цинк
Породы [25]	Изверженные средние породы	70	16	132
	Песчаник	—	20	<20
	Сланец	192	20	200—1 000
	Известняк	20,2	5—10	<50
Почвы	Остаточная	20 [17, 23, 24]	12 [29]	71 [14]
		17 [9]	8 [18]	32 [1]
		28 [14]		
	Аллювиальная	20 [14]		94 [14]
Современные осадки	Наносы	35 [24]		8 [4]

ным образом на исследованиях агрономических почв, работа же, приводимая ниже, заставляет нас считать, что эти выводы применимы и в отношении горных почв типа, обычного для рудных районов Фронт-Рейндж, Колорадо.

Чтобы исследовать поведение этих металлов в горных почвах, автор собрал материал в зоне минерализации Фронт-Рейнджа, где было опробовано 9 профилей почв, развитых на различных изверженных породах. Формация изверженных пород была опробована, включая изверженные и излившиеся разности кислого, среднего и основного составов. Рельеф и климатические условия в районе Фронт-Рейндж близ Денвера более или менее характерны для многих рудников в горах Рачи. Крутые склоны гор покрыты тонким слоем каменистой, подзолистой почвы и растительным покровом из травы и ели. Сбор почв на хорошо дренируемых склонах производился таким образом, что факторы почвообразования для этих почв, насколько это возможно, были примерно одинаковы, за исключением фактора материнской породы.

Основываясь на молодом характере почв, можно было предвидеть существование тесной зависимости между химическими характеристиками почвы и материнской породы. Пробы почв представляют горизонт поверхности земли мощностью до

12 дюймов, в котором частицы пород и минералов в процессе выветривания полностью разобщены и перемешаны. Большинство опробованных почв окрашено примесью органического материала в темнокоричневый или черный цвет. Чтобы удалить корни и гальки, образцы почв были просеяны через железное сито с отверстиями 2 меш. Пробы выветрелых пород взяты с глубины от 1 до 5 футов; выветрелые породы все еще сохраняют свою исходную структуру, несмотря на то, что они сильно выщелочены и химически изменены. Выветрелые породы легко крошатся, и опробование их велось бороздовым методом. Пробы свежих пород состоят из обломков, взятых с глубины от 5 до 12 футов, где отсутствуют всякие признаки выветривания. Чтобы быть уверенным в свежести отобранных пород, опробование велось по дорожным срезам или другим свежим выходам.

Анализ проб произведен Альмондом из Геологической службы США. Чтобы разложить силикаты, пробы были растерты до состояния тонкой пудры и обработаны в платиновом тигле смесью фтористоводородной и перхлоратовой кислоты. Затем их нагрели до высушивания, а остаток растворили в 1 н. соляной кислоте. Определения меди, свинца и цинка производились по методу, описанному Холмсом [15]. Результаты представлены в табл. 2.

Среднее содержание меди, свинца и цинка, вычисленное для 9 проб свежих пород из района Фронт-Рейндж, Колорадо, равняется соответственно 0,0026, 0,0031 и 0,0079%, в противоположность 0,007, 0,0016 и 0,0132%, приведенным Ранкама и Сахама [25] как средние содержания этих металлов в изверженных породах.

В табл. 2 помещены сначала породы кислого, затем среднего и, наконец, основного типа, так что все породы расположены в грубых чертах соответственно уменьшению в их составе кремнекислоты. Несмотря на то, что пока остаются неясными причины имеющихся случайных отклонений, в основном повышенные содержания меди и цинка связаны с малосиликатными породами, в то время как содержание свинца очень незначительно или совсем не связано с содержанием кремнезема. Сэнделл и Гольдиш [26] также нашли повышенные содержания меди и цинка в основных изверженных породах, а свинца — в кислых породах. Существовало предположение, что интрузивные штоки близ Лиона, у Голд-Хилла и в Джемстоуне генетически связаны с рудными месторождениями Фронт-Рейнджа, Колорадо. Против ожидания оказалось, что пробы этих пород не содержат металлов в повышенном количестве. В основном наблюдается тенденция, когда повышенное содержание металла в почвах отвечает повышенному его содержанию в свежих и выветрелых породах,

Таблица 2

СОДЕРЖАНИЕ МЕДИ, СВИНЦА И ЦИНКА В ОСТАТОЧНЫХ ПОЧВАХ, ВЫВЕТРЕЛЫХ И СВЕЖИХ ПОРОДАХ

(в десятитысячных долях процента)

Анализировано Х. Альмондом

Типы пород	Описание	Местонахождение опробованных выходов	Медь			Свинец			Цинк		
			свежие породы	выветрелые породы	почва	свежие породы	выветрелые породы	почва	свежие породы	выветрелые породы	почва
Риолит	Лавовые потоки	К западу от Кастль-Рока	3	1	17	23	14	25	34	24	72
Гранит	Гранит Силвер-Плум	К северо-западу от Лиона	13	19	17	32	35	18	54	50	80
Гранит	Гранит Пайкс-Пик	Близ Вест-Крика	8	10	11	29	25	29	94	46	180
Кварцевый монцонит	Гранит Болдер-Крик	К западу от Болдера	38	9	29	40	20	65	48	54	76
Кварцевый монцонит	Интрузивный шток	К юго-западу от Лиона	9	35	21	40	35	26	84	32	84
Порфировый монцонит	Интрузивный шток	К западу от станции Голд-Хилл	10	9	11	41	41	47	58	100	90
Диорит	Интрузивный шток	Джемстоун	32	82	83	44	100	190	90	130	120
Базальт	Базальт Столовых гор	К востоку от Голдена	65	58	45	14	8	33	140	110	120
Базальтовый порфир	Дайка Рэлстон	К северу от Голдена	57	42	56	20	16	21	110	110	130
		Среднее	26	29	32	31	33	50	79	72	110

а низкое содержание металла в почвах отвечает низкому его содержанию в свежих и выветрелых породах. Обогащение почвы этими металлами представляет собой весьма слабую тенденцию, которая становится более явной в средних величинах.

Результаты, полученные при изучении горных почв, не имеют большого общего значения вследствие ограниченного количества изученных проб. Однако эти результаты действительно подтверждают предположение относительно неполного выщелачивания металлов в процессе формирования почвы и относительно того, что опробование почв и последующие анализы могут дать грубое указание на содержание металла в материнских породах.

СОДЕРЖАНИЕ МЕТАЛЛОВ В ПОЧВАХ БЛИЗ ЖИЛ

Приведенные выше содержания меди, свинца и цинка в нормальных почвах дают возможность оценивать эти содержания в почвах близ рудных тел. Ряд других данных относительно поведения меди, свинца и цинка в процессе окисления сульфидных руд над уровнем грунтовых вод можно почерпнуть из геологической литературы. Например, стремление цинка к выщелачиванию из зоны окисления, в противоположность вторичному обогащению ее свинцом, является общеизвестным геологическим фактом. Достаточно достоверно установлено, что медь выщелачивается в определенных условиях, как, например, под воздействием кислых грунтовых вод, происшедших за счет выветривания сульфидов железа, но не выщелачивается там, где превалируют щелочные условия. Из этих наблюдений можно было бы предвидеть, что в почвах, образовавшихся при выветривании рудных месторождений, большая часть рудных металлов, видимо, вынесена.

Сочетание любого интенсивного выноса металлов из почв над рудным месторождением с недостаточным их выщелачиванием при формировании нормальных почв создало бы условия, неблагоприятные для поисков с помощью анализа почв. Хотя поведение металлов в почве, покрывающей рудные тела, и может отражать основные тенденции, существующие для рудных тел, имеются прямые доказательства их неполного выщелачивания из почвы. Сергеев [28] в сводке результатов русского опыта геохимических поисков указывает, что аномальные количества меди, свинца и цинка в остаточных почвах найдены только в тех районах, где имеются руды этих металлов. Такая же зависимость была установлена для цинка Хоукесом и Лэкином [11] в районе Френд-Стейшн, Теннесси; для цинка — Фултоном [7] в Остенвилле; для меди — Фогтом и Бергом [34] близ Ророса, в Норвегии, и Ловерингом и др. [22] в Сан-Мануэле, Аризона; для

свинца и цинка — Кеннеди [19] в районе Кер-д'Ален, Айдахо; для свинца — Фолером [6] в районе Три-Стейт и для цинка и всех тяжелых металлов — Джильбертом [8] в районе Парк-Сити, Юта.

Очевидно, что существенная часть металла, содержащаяся в породе или руде, даже включая относительно подвижной металл — цинк, скорее остается в почве, чем выщелачивается. Сравнение результатов многих исследований, сделанных к настоящему времени, представляет значительные трудности вследствие широких вариаций размеров и формы рудных тел, многие из которых являются неправильными и структурно сложными.

Трудности сравнения возрастают благодаря наличию первичных ореолов во вмещающих руду породах. Если сравнение ведется на основании анализа почв, при наличии значительной первичной аномалии, то бывает трудно или даже невозможно различать, является ли источником металла, содержащегося в почве, руда или породы первичного ореола.

Жильные месторождения для настоящего исследования были отобраны таким образом, чтобы сравнение рудных месторождений и связанных с ними геохимических аномалий было бы предельно простым. Основываясь на предположении, что жилы имеют относительно небольшой первичный ореол, мы вправе считать, что всякое необычное содержание металла в почве имеет своим источником в первую очередь самую руду. Если профиль опробования почв тянется вниз по склону холма вкрест жилы, то эффект рассеивания путем диффузии металлов вверх по склону холма можно сравнивать с рассеиванием вниз по склону, в котором, кроме диффузии, участвует эффект сползания почвы и другие гравитационные причины. Автор пытался опробовать остаточные почвы таким образом, чтобы профили пересекали жилы, содержащие промышленные или близкие к промышленному количества металла, и чтобы почва не была нарушена или смешана в результате разведочных работ.

Четырнадцать групп проб были отобраны в местах, наиболее благоприятных для получения хорошо выраженных геохимических аномалий. За отсутствием лучших данных качество руды в тех жилах, на которых велось опробование, пришлось оценивать на основании того, шла ли когда-либо добыча руды из жилы, или нет, и если шла, то оценка производилась с учетом расстояния площади опробования от рудных выработок. Анализы трех групп проб, которые оказались полностью пустыми, здесь не приводятся; эти группы проб были собраны на руднике Коппер-Кинг, район Булдер, Колорадо, руднике Вайт-Равен, район Вулстер, Колорадо, и на безымянной медной жиле близ Глоба, район Гила, Аризона. Нет никаких геологических доказательств того,

что какая-либо из этих жил содержит в местах взятия проб заметные количества рудных минералов — отсутствие геохимических аномалий заставляет их считать действительно безрудными. Из остальных 11 групп проб, в которых было обнаружено аномальное содержание металлов, четыре группы проб были отобраны на промышленных жилах, четыре — на полупромышленных и три — на слабо минерализованных жилах.

На каждой жиле были проложены шагомерные профили по компасу, которые начинались на склоне холма выше жилы и спускались по склону, причем профиль пересекал жилу под большим углом. Пробы по профилю брались через определенные интервалы. Всякие крупные обломки породы, растения или травяной покров соскабливались с поверхности земли и затем непосредственно под ними собиралось 100 или 200 *г* почвы, которая просеивалась через алюминиево-стальное сито. На анализ шла фракция почвы меньше 2 *мм*, которая сохранялась в обертке из манильской пеньки или картонной коробке. На двух жилах пробы были взяты как с поверхности почвы, так и из подпочвенного слоя.

Описание опробованных жил

Анализы проб почв даны в соответствующих таблицах. В каждой таблице пробы расположены последовательно, начиная от проб, взятых над жилой в самой высокой точке склона, и далее вниз по склону холма в направлении профиля, пересекающего жилу вкрест простирания.

Безымянная жила, Портерс-Гров-Рейндж, округ Айова, Висконсин (табл. 3, фиг. 1). Эта жила расположена близ Доджвилла, Висконсин. Она представляет трещинную жилу в доломите, содержащую сульфиды цинка и свинца. Пробы почв были собраны через интервалы в 50 футов по отлогому склону холма, вдоль профилей, пересекающих жилу почти под прямым углом. Почвы вдоль профилей опробования с поверхности темнокоричневые и представляют собой известковистые суглинки, которые там, где они покрывают выветрелый доломит, переходят в красновато-бурые известковистые глины. Общая мощность почвы над выветрелым доломитом, вероятно, в среднем равняется 2—3 футам. Тщательное сравнение проб почв позволяет установить, что цвет почвы непосредственно над жилой несколько краснее, чем где-либо в другом месте; однако при сборе проб на поверхности не было замечено никаких признаков присутствия жилы. Местонахождение жилы было определено путем экстраполяции линии простирания жилы, которое она имела в поисковых шурфах, на расстоянии около 100 футов. На основании старых

выработок предполагается, что жила в районе опробования полупромышленная.

Таблица 3

СОДЕРЖАНИЕ МЕТАЛЛА В ПРОБАХ ПОЧВЫ БЛИЗ БЕЗЫМЯННОЙ ЖИЛЫ, ПОРТЕРС-ГРОВ-РЕЙНДЖ, ОКРУГ АЙОВА, ВИСКОНСИН

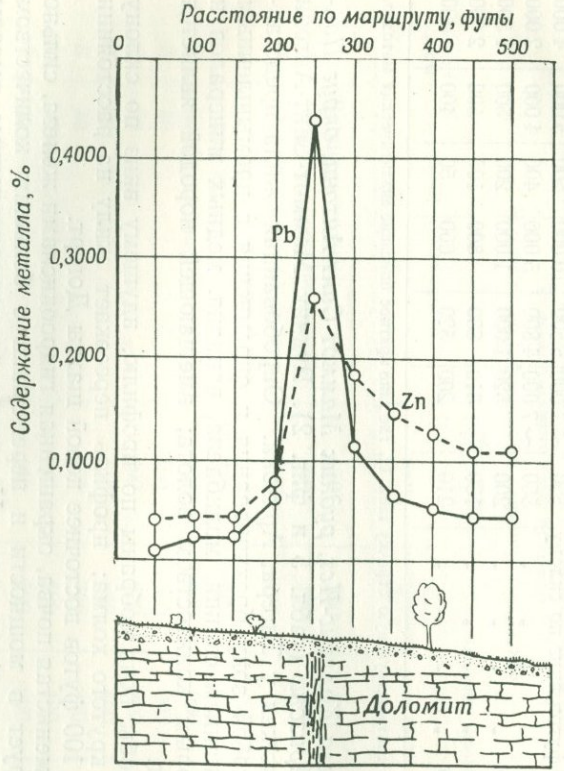
(в десятитысячных долях процента)

Анализировано Г. Блюмом, В. Клингом и Дж. Шухом

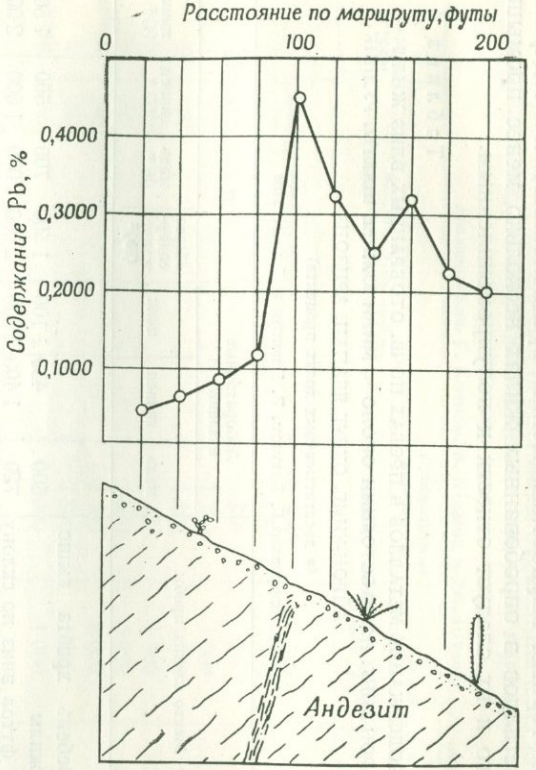
Номер пробы	Место взятия пробы	Лабораторные анализы (2)*		Полевые анализы				
		цинк	свинец	Общее содержание (3а)*	цинк		свинец	
					(4)*	(5)*	(6)*	(7)*
1	Точка на склоне выше жилы	400	110	400	300	300	50	200
2	50 футов вниз по склону	430	230	400	400	300	100	500
3	100 » » » »	420	270	400	400	300	100	500
4	150 » » » »	800	550	700	1 500	1 000	300	1 500
5	200 футов вниз по склону над жилой	2 600	4 400	3 000	2 000	2 000	800	8 000
6	250 футов вниз по склону	1 900	1 100	1 500	2 000	1 500	400	2 000
7	300 » » » »	1 500	690	1 500	2 000	1 500	300	1 500
8	350 » » » »	1 300	570	1 000	2 000	1 500	600	800
9	400 » » » »	1 100	460	800	1 000	1 000	200	400
10	450 » » » »	1 000	500	1 000	1 500	1 000	500	600

* См. соответствующую строчку табл. 12, где дано краткое описание аналитических методов.

Жила Айрон-Кинг, округ Явапаи, Аризона (табл. 4). Рудник Айрон-Кинг расположен близ Гумбольдта, Аризона. Месторождение состоит из нескольких жил, содержащих железо, свинец, цинк и некоторые медные сульфиды, с небольшим количеством золота и серебра. Пробы отобраны вдоль профилей, следующих по низкому водораздельному гребню холмистой местности, на расстоянии около 1300 футов к западу от работающей шахты. Породы по профилю представлены гидротермально измененными сланцами, которые по обе стороны непосредственного контакта с жилой содержат некоторое количество рассеянных рудных минералов. Почва очень тонкая и каменистая и, подобно большинству пустынных почв, лишена органического материала. Среди многочисленных выходов пород на участке легко определяются окрашенные гидроокислами железа и окремненные жилы, хотя рудных минералов в них и не наблюдается. По близлежащим



Фиг. 1. Взаимоотношения между Безымянной жилой, Портерс-Гров-Рейндж, округ Айова, Висконсин, и геохимической аномалией в остаточной почве.



Фиг. 2. Взаимоотношения между жилой Коллинс-Ист, рудник Маммот-Сант-Антони, округ Пайнал, Аризона, и геохимической аномалией в остаточной почве.

старым горным выработкам можно предположить, что содержание металлов в опробованных жилах несколько менее промышленного и их следует отнести к полупромышленным.

Таблица 4

СОДЕРЖАНИЕ МЕТАЛЛОВ В ПРОБАХ ПОЧВ, ОТОБРАННЫХ БЛИЗ ЖИЛЫ АЙРОН-КИНГ, НА РАССТОЯНИИ ОКОЛО ¼ МИЛИ ЮЖНЕЕ ШАХТЫ, РУДНИК АЙРОН-КИНГ, ОКРУГ ЯВАПАИ, АРИЗОНА

(в десятитысячных долях процента)

Анализировано Г. Блюмом, В. Клингом и Дж. Шухом

Номер пробы	Место взятия пробы	Лабораторные анализы (2)*			Полевые анализы			
		медь	свинец	цинк	общее содержание (3b)*	медь (9)*	свинец (7)*	цинк (4)*
1	Гребень хребта выше жилы	600	430	1 100	1 500	700	500	1 500
2	20 футов вниз по склону	720	1 400	1 800	2 000	1 000	1 000	2 000
3	40 » » » »	460	1 400	2 800	3 000	500	1 000	4 000
4	60 » » » »	450	1 900	4 300	5 000	600	2 000	7 000
5	80 футов вниз по склону над жилой	700	~ 7 000	3 600	4 000	800	5 000	4 000
6	100 футов вниз по склону	550	~ 7 000	5 500	10 000	600	5 000	4 000
7	120 » » » »	560	~ 7 000	4 800	5 000	400	4 000	2 000
8	140 » » » »	200	520	1 000	1 000	200	500	1 500
9	180 » » » »	180	310	830	800	100	500	2 000
10	220 » » » »	210	200	520	600	50	400	400

* См. соответствующую строчку табл. 12, где дано краткое описание аналитических методов.

Жила Коллинс-Ист, рудник Маммот-Сант-Антони, округ Пайнал, Аризона (табл. 5 и фиг. 2). Рудник Маммот-Сант-Антони расположен у Тигера, Аризона. Опробованная жила представляет собой зону брекчирования и окремнения с промышленным содержанием свинца, молибдена, ванадия, медных минералов и некоторым количеством золота; вмещающей породой является риолит.

Пробы почв собраны по профилю, идущему вниз по склону очень крутого холма; профиль пересекает жилу на расстоянии около 100 футов восточнее новой шахты Догерт.

Каменистая почва, окрашенная гидроокислами железа, сильно варьирует в мощности и перемешана с большим количеством крупных глыб делювия. Несмотря на многочисленные выходы пород, выходы жил в коренных породах неопределимы.

Таблица 5

СОДЕРЖАНИЕ МЕТАЛЛОВ В ПРОБАХ ПОЧВ, ОТОБРАННЫХ БЛИЗ ЖИЛЫ КОЛЛИНС-ИСТ, РУДНИК МАММОТ-САНТ-АНТОНИ, ОКРУГ ПАЙНАЛ, АРИЗОНА

(в десятитысячных долях процента)

Анализировано Г. Блюмом, В. Клингом и Дж. Шухом

Номер пробы	Место взятия пробы	Лабораторные анализы (2)*	Полевые анализы	
		свинец	общее содержание (3σ)*	свинец (7)*
1	Склон выше жилы	430	800	800
2	20 футов вниз по склону	620	400	800
3	40 » » » »	850	800	1 000
4	60 » » » »	1 200	1 000	900
5	80 » » » »	4 500	1 500	2 000
6	100 » » » »	3 200	1 500	3 000
7	120 » » » »	2 500	3 000	3 000
8	140 » » » »	3 400	3 000	1 000
9	160 » » » »	2 300	1 500	1 500
10	180 » » » »	2 000	1 000	1 500

* См. соответствующую строчку табл. 12, где дано краткое описание аналитических методов.

Таблица 6

СОДЕРЖАНИЕ МЕТАЛЛА В ПРОБАХ ПОЧВ, ОТОБРАННЫХ БЛИЗ НЕБОЛЬШОЙ БЕЗЫМЯННОЙ МЕДНОЙ ЖИЛЫ, ОКРУГ ПАЙМА, АРИЗОНА

(в десятитысячных долях процента)

Анализировано Г. Блюмом, В. Клингом и Дж. Шухом

Номер пробы	Место взятия пробы	Лабораторные анализы (2)*	Полевые анализы		
		медь	общее содержание (3σ)*	медь (8)*	медь (9)*
1	Вершина холма	170	200	200	300
2	10 футов вниз по склону	300	150	300	500
3	20 футов вниз по склону, сразу за небольшой медной жилой	710	500	500	500
4	30 футов вниз по склону	950	900	900	1 500
5	40 » » » »	750	600	900	1 000
6	50 » » » »	690	600	800	700
7	60 » » » »	460	800	400	600
8	70 » » » »	410	700	300	400
9	90 » » » »	340	600	400	500
10	110 » » » »	440	500	600	400

* См. соответствующую строчку табл. 12, где дано краткое описание аналитических методов.

Во время сбора проб рудная компания Маммот-Сант-Антони прослеживала жилы с помощью разведочных шурфов. В разведочных шурфах жилу можно определить по окрашенным гидроокислами железа окремненным породам, содержащим куски вульфенита.

Безымянная медная жила, округ Пайма, Аризона (табл. 6). Эта жила расположена на Минеральном холме в 15 милях юго-западнее Тосканы, Аризона. Она находится близ вершины Минерального холма и представляет собой простое заполнение трещин в известняке мощностью около 1 фута. Почва очень тонка и камениста; жила хорошо обнажена и по зеленоватой окраске, создаваемой медными карбонатами, легко определяется как меднорудная. Жила слишком мала, чтобы быть промышленной.

Таблица 7

СОДЕРЖАНИЕ МЕТАЛЛА В ПРОБАХ ПОЧВ, ОТОБРАННЫХ БЛИЗ ЖИЛЫ АПАЧ, ОКРУГ ГИЛА, АРИЗОНА

(в десятитысячных долях процента)

Анализировано Г. Блюмом, В. Клингом и Дж. Шухом

Номер пробы	Место взятия пробы	Лабораторные анализы (2) *	Полевые анализы
		свинец	общее содержание (3*а*) *
1	Склон над жилой	40	100
2	20 футов вниз по склону	15	50
3	40 » » » »	30	50
4	60 » » » »	60	100
5	80 » » » »	110	300
6	100 » » » »	220	700
7	120 » » » »	120	200
8	140 » » » »	20	100
9	160 » » » »	20	150
10	180 » » » »	40	150

* См. соответствующую строчку табл. 12, где дано краткое описание аналитических методов.

Жила Апач, округ Гила, Аризона (табл. 7). Пробы из этой жилы были отобраны на расстоянии около 600 футов южнее рудной шахты Апач (ванадиевой) и около 5 миль севернее Глоб, Аризона. Жила разрабатывается шахтой на свинец и ванадий, но в местах опробования макроскопически определимые рудные минералы в ней отсутствовали. В районе опробования жила легко прослеживается и представляет собой кварцевое тело мощностью в несколько футов, залегающее в сланцах. Пробы отбирались по низкому водораздельному хребту. Тонкая почва со-

держит в делювии куски кварца, оторвавшиеся от жилы. Там, где происходило опробование, жила слишком бедна, чтобы иметь промышленное значение.

Жила Питсбург, район Кер-д'Ален, округ Шошон, Айдахо (табл. 8). Жила Питсбург опробована на расстоянии около 4 миль южнее Смелтервилла на руднике Питсбург (называемом также Малым Питсбургским рудником). Жила представляет собой трещину заполнения, состоящую из сульфидов свинца, цинка и железа в мелкозернистом кварците. Рельеф местности гористый и почва мощностью в несколько футов представлена известковистыми глинами с обломками коренных пород.

Отбор проб производился по двум профилям вкрест жилы. Верхний профиль был пройден по водораздельному хребту на расстоянии около 1600 футов севернее рудной штольни, там, где никаких признаков присутствия жилы не обнаружено. Геолог компании, знакомый с рудником, определил, что жила вплотную подходит к месту взятия пробы № 4; результаты анализа, однако, указывают, что она расположена ниже по склону, на расстоянии около 100 футов. Нижний профиль был пройден вниз по крутому склону холма на расстоянии около 100 футов северо-восточнее штольни. Местонахождение жилы на этом маршруте было определено по блокам пород в штольне, которые вышли на поверхность при обрушении кровли.

Пробы были отобраны по одну сторону выработок таким образом, что возможность загрязнения проб из отвалов была незначительной. В местах пересечения жилы обоими профилями она, вероятно, рудная; жила классифицируется как промышленная. Высокое содержание металлов, обнаруженное на нижнем конце нижнего профиля, привело к открытию жилы, расположенной невдалеке.

Жила Чикаго, район Блекберд, округ Леми, Айдахо (табл. 9). Жила Чикаго расположена среди неровной гористой местности на склоне холма, к востоку от ручья Мидов, в истоках ручья Блекберд, близ нового города Кобальт, Айдахо. Опробование жилы производилось вблизи и непосредственно в самой эксплуатационной бульдозерной выработке, пройденной Горным отделом на расстоянии около 500 футов юго-восточнее шахты Браун-Бер в основании крутого склона холма.

В местах опробования жила представляет собой медь- и кобальтоносную зону дробления в тонкозернистом кварците; она имеет промышленную ценность. Почва состоит из каменистой темнокоричневой известковой глины мощностью в несколько футов, перемешанной с многочисленными обломками делювия. Несмотря на обилие окрашенного гидроокислами железа жильного кварца, который можно найти на склоне холма, коренные выходы жил редки и жилы плохо прослеживаются по поверхности.

Таблица 8

СОДЕРЖАНИЕ МЕТАЛЛА В ПРОБАХ, ОТОБРАННЫХ БЛИЗ ЖИЛЫ ПИТСБУРГ, РАЙОН КЕР-Д'АЛЕН, ОКРУГ ШОШОН, АЙДАХО

(в десятитысячных долях процента)

Анализировано Г. Блюмом, В. Клингом и Дж. Шухом

Номер пробы	Место взятия пробы	Лабораторные анализы (2)*			Полевые анализы					
		свинец	цинк	медь	общее содержание (3а)*	свинец		цинк (5)*	медь (4)*	
						(6)*	(7)*			
1	Склон выше жилы, верхний профиль	280	280	—	400	100	100	200	70	—
2	50 футов вниз по склону	100	240	—	200	0	100	100	300	—
3	100 » » » »	80	200	—	200	40	200	100	200	—
4	150 » » » »	90	240	—	100	20	200	70	200	—
5	200 » » » »	100	270	—	200	0	300	100	300	—
6	250 » » » » над жилой (?)	12 000	580	100	4 000	1 000	20 000	300	300	60
7	300 » » » »	4 300	530	—	800	5 000	8 000	300	100	—
8	350 » » » »	410	210	—	400	300	400	100	150	—
9	450 » » » » конец верхнего профиля	70	220	—	300	70	100	100	300	—
10	Склон выше жилы, нижний профиль	130	230	—	200	0	300	200	300	—
11	50 футов вниз по склону	140	250	—	150	0	700	300	300	—
12	100 » » » » над жилой	3 900	840	50	1 500	1 000	2 000	700	500	—
13	150 » » » »	8 000	1 500	80	5 000	1 500	4 000	1 000	1 000	80
14	200 » » » »	5 200	1 600	—	3 000	1 500	8 000	1 000	1 000	—
15	300 » » » »	3 500	1 800	—	3 000	1 000	3 000	2 000	2 000	—
16	400 » » » »	2 800	1 500	—	1 500	800	3 000	1 000	900	—
17	490 » » » » конец нижнего профиля	13 000	2 200	70	7 000	6 000	30 000	1 000	200	100

* См. соответствующую строчку табл. 12, где дано краткое описание аналитических методов.

Данные опробования как на кобальт, так и на медь даны в табл. 9. Эта единственная группа проб, которая анализирована на кобальт.

Таблица 9

СОДЕРЖАНИЕ МЕТАЛЛА В ПРОБАХ, ОТОБРАННЫХ БЛИЗ ЖИЛЫ ЧИКАГО, РАЙОН БЛЕКБЕРД, ОКРУГ ЛЕМИ, АЙДАХО

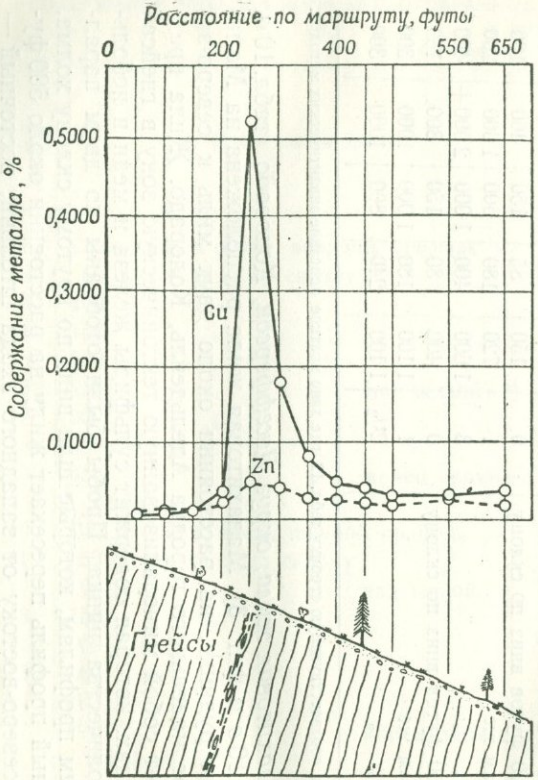
(в десятитысячных долях процента)

Анализировано Г. Блюмом, В. Клингом и Дж. Шухом

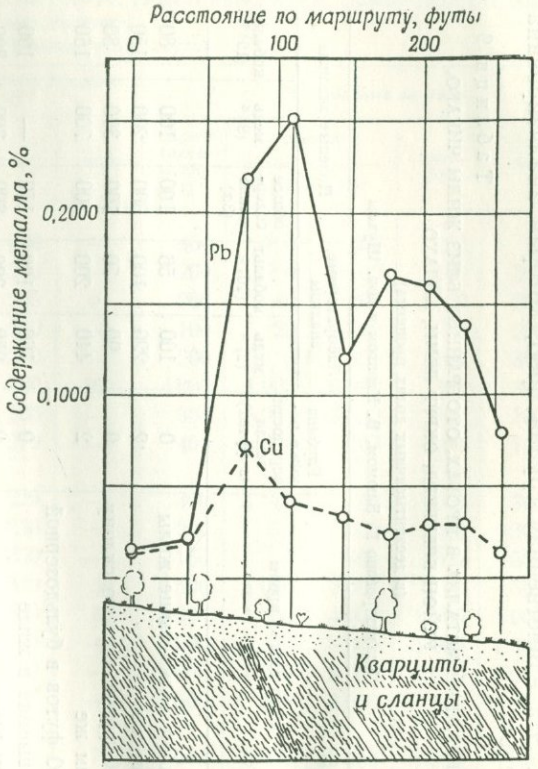
Номер пробы	Место взятия пробы	Глубина ниже поверхности земли (в футах)	Лабораторные анализы		Полевые анализы		
			медь (2)*	кобальт (10)*	общее содержание (3а)	медь (9)*	кобальт (10)*
1	Склон холма выше жилы	0	100	56	100	100	80
2	Там же	2	220	100	300	200	150
3	100 футов вниз по склону	0	90	70	100	300	80
4	Там же	2	440	200	300	700	150
5	200 футов в бульдозерной выемке в жиле	0	160	100	150	—	100
6	Там же	2	950	390	800	700	300
7	» »	4	3 000	320	2 000	2 000+	100
8	» »	8	1 500	200	800	1 000	150
9	» »	12	1 700	1 100	700	2 000+	600
10	» »	16	1 500	650	2 000	600	400
11	300 футов вниз по склону	0	150	85	150	400	100
12	Там же	1	720	180	600	1 000	200
13	» »	3	1 600	400	1 000	2 000+	400
14	400 футов вниз по склону	0	400	80	150	300.	150
15	Там же	1	1 100	180	1 000	1000	300
16	» »	2½	1 100	240	800	1000	300

* См. соответствующую строчку табл. 12, где дано краткое описание аналитических методов.

Малахитовая жила, округ Джефферсон, Колорадо (табл. 10 *а*, 10 *б* и 10 *в* и фиг. 3). Малахитовая жила расположена на Малахитовом руднике, на расстоянии около двух миль к северо-западу от маленького городка Адельдейль, Колорадо. Жила представляет собой минерализованную тектоническую зону в гнейсах и сланцах, которая содержит сульфиды железа и меди и небольшие количества цинка. Пробы были отобраны по двум параллельным профилям, которые шли вниз по крутому склону холма. Западный профиль пересекает жилу на расстоянии около 500 футов к северо-востоку от западного входа штольни; восточный — пересекает простирание жилы на расстоянии около 500 футов к северо-востоку от восточного входа штольни.



Фиг. 3. Взаимоотношения между Малахитовой жилой, округ Джефферсон, Колорадо, и геохимической аномалией в остаточной почве.



Фиг. 4. Взаимоотношения между Объединенной медной жилой, район Голд-Хилл, округ Кабаррус, Северная Каролина, и геохимической аномалией в остаточной почве.

Таблица 10*а*

СОДЕРЖАНИЕ МЕТАЛЛА В ПРОБАХ С ПОВЕРХНОСТИ ПОЧВЫ, ОТОБРАННЫХ ПО ЗАПАДНОМУ ПРОФИЛЮ ВКРЕСТ ЖИЛЫ МАЛАХИТОВОЙ, ОКРУГ ДЖЕФФЕРСОН, КОЛОРАДО

(в десятитысячных долях процента)

Анализировано Г. Блюмом, В. Клингом и Дж. Шухом

Номер пробы	Место взятия пробы	Лабораторные анализы (2) *			Полевые анализы		
		медь	цинк	свинец	общее содержание (3*а*) *	медь (9) *	цинк (4) *
1	Склон выше жилы	50	80	25	50	50	120
2	50 футов вниз по склону	50	120	45	80	10	80
3	100 „ „ „ „	100	85	20	100	10	80
4	150 „ „ „ „	340	160	10	200	300	150
5	200 „ „ „ „ над жилой	5 000	500	60	2 000	4 000	800
6	250 футов вниз по склону	1 500	410	40	800	1 000	400
7	300 „ „ „ „	830	260	55	400	500	400
8	350 „ „ „ „	510	270	40	300	400	300
9	400 „ „ „ „	440	210	30	200	200	300
10	450 „ „ „ „	300	160	35	100	300	200
11	550 „ „ „ „	350	260	35	300	300	300
12	650 „ „ „ „	400	210	70	500	300	300

* См. соответствующую строчку табл. 12, где дано краткое описание аналитических методов.

Почва представляет собой коричневато-черную известковистую глину, перемешанную с многочисленными обломками делювия. По западному профилю обнажений жилы нет, но ее местоположение легко определить по высыпкам обломков жильной породы, окрашенных гидроокислами железа и иногда покрытых малахитом. Жила здесь классифицирована как полупромышленная. Пробы по этому профилю отбирались из поверхностной почвы и из более глубоких ее горизонтов через интервалы в 6 дюймов, причем последняя проба бралась из подстилающих выветрелых пород. По восточному профилю не было ни окрашенных гидроокислами железа высыпок жильной породы, ни каких-либо других видимых признаков, которые могли бы указать местоположение жилы; ее залегание было определено путем экстраполяции известного простирания жилы на запад. В месте пересечения жилы восточным профилем ценность жилы, должно быть, значительно ниже промышленной.

Объединенная медная жила, район Голд-Хилл, округ Кабаррус, Северная Каролина (табл. 11 и фиг. 4). Объединенная жила находится на Объединенном медном руднике на расстоянии

Таблица 10*б*

СОДЕРЖАНИЕ МЕДИ В ПРОБАХ ПОЧВ, ОТОБРАННЫХ НА РАЗЛИЧНОЙ ГЛУБИНЕ ПО ЗАПАДНОМУ ПРОФИЛЮ ВКРЕСТ ЖИЛЫ МАЛАХИТОВОЙ, ОКРУГ ДЖЕФФЕРСОН, КОЛОРАДО

(в десятитысячных долях процента)

Анализировано Г. Блюмом, В. Клингом и Дж. Шухом

Номер пробы	Место взятия пробы	Содержание меди (2)* из образцов на различной глубине (в футах)				
		0,0	0,5	1,0	1,5	2,0
1	Склон выше жилы	50	85	60	160**	
2	50 футов вниз по склону	50	65	90**		
3	100 „ „ „ „	100	50	60	50**	
4	150 „ „ „ „	340	1 600	1 000	1 800	1 400**
5	200 футов вниз над жилой	5 300	2 900	6 500	15 000**	
6	250 футов вниз по склону	1 900	1 200	950**		
7	300 „ „ „ „	830	500	180**		
8	350 „ „ „ „	510	410	260**		
9	400 „ „ „ „	440	300	310	250**	
10	450 „ „ „ „	300	280	280	150**	
11	550 „ „ „ „	350	300	290	300**	
12	650 „ „ „ „	400	280	350	180**	

* См. соответствующую строчку табл. 12, где дано краткое описание аналитических методов.

** Выветрелые породы.

Таблица 10*в*

СОДЕРЖАНИЕ МЕТАЛЛА В ПРОБАХ ПОЧВ, ОТОБРАННЫХ ПО ВОСТОЧНОМУ ПРОФИЛЮ ВКРЕСТ ЖИЛЫ МАЛАХИТОВОЙ, ОКРУГ ДЖЕФФЕРСОН, КОЛОРАДО

(в десятитысячных долях процента)

Анализировано Г. Блюмом, В. Клингом и Дж. Шухом

Номер пробы	Место взятия пробы	Лабораторные анализы медь (2)*	Полевые анализы		
			общее содержание (3*а*)*	медь (9)*	цинк (4)*
1	Склон выше жилы	50	80	10	90
2	50 футов вниз по склону	55	80	20	60
3	100 „ „ „ „	60	50	10	60
4	150 „ „ „ „	70	100	50	90
5	200 „ „ „ „	400	300	500	200
6	250 „ „ „ „	240	300	150	200
7	300 „ „ „ „	160	200	100	200
8	350 „ „ „ „	100	100	80	100
9	400 „ „ „ „	80	100	10	100
10	450 „ „ „ „	85	80	50	—

* См. соответствующую строчку табл. 12, где дано краткое описание аналитических методов.

около 1,5 мили юго-западнее деревни Голд-Хилл, между Салисбери и Альбемарлем.

Жила залегает в зоне небольшого сброса среди сильно измененного кварцита и сланца. Линзообразные рудные тела состоят главным образом из сульфидов цинка и железа и в меньшем количестве из сульфидов меди и свинца. Местами отмечаются выходы рудного тела, которые прослеживаются по выступам окремненных пород, окрашенных гидроокислами железа. По профилю опробования, который проходил вдоль очень отлогого склона холма вкрест рудного тела, окрашенные гидроокислами железа окремненные породы не встречаются, но местоположение жилы обнаруживается благодаря изменению цвета глинистой почвы от обычного темнокоричневого до железокрасного. В местах пересечения жилы профилем ценность жилы, вероятно, несколько меньше промышленной и она классифицирована как полупромышленная.

Таблица 11

СОДЕРЖАНИЕ МЕТАЛЛА В ПРОБАХ ПОЧВ, ОТОБРАННЫХ БЛИЗ ОБЪЕДИНЕННОЙ МЕДНОЙ ЖИЛЫ, РАЙОН ГОЛД-ХИЛЛ, ОКРУГ КАБАРРУС, СЕВЕРНАЯ КАРОЛИНА

(в десятитысячных долях процента)

Анализировано Г. Блюмом, В. Клингом и Дж. Шухом

Номер пробы	Место взятия пробы	Лабораторные анализы (2) *			Полевые анализы			
		свинец	медь	цинк	общее содержание (3a) *	общее содержание (3b) *	свинец (7) *	медь (9) *
1	Склон выше жилы	150	160	220	200	200	15	100
2	40 футов вниз по склону	220	200	280	200	300	50	200
3	80 футов вниз по склону над жилой	2 200	720	460	600	700	700	600
4	110 футов вниз по склону	2 500	430	430	500	700	600	400
5	145 » » » »	1 200	340	680	600	500	700	1 000
6	180 » » » »	1 700	230	520	500	600	300	200
7	205 » » » »	1 600	290	310	300	300	400	150
8	230 » » » »	1 400	290	310	300	200	200	200
9	255 » » » »	800	150	230	200	300	70	80

* См. соответствующую строчку в табл. 12, где дано краткое описание аналитических методов.

Методы анализа

Пробы почв, отобранных близ жил, были проанализированы как обычными лабораторными методами, так и различными полевыми или ускоренными методами, при которых точность была принесена в жертву скорости.

Краткое описание методов, применяемых при анализе проб почв, отобранных близ жил, дано в табл. 12; большинство из них с большой детальностью описано в сводке полевых методов, применяемых при геохимических поисках Геологической службой США [20]. Все анализы проделаны в лаборатории Денвер Геологической службы химиками Г. Блюмом, Дж. Шухом и В. Клингом. При производстве анализов химики не пользовались записями предыдущих анализов и не знали расположения точки взятия пробы по отношению к рудному телу.

Описываемый метод является признанным методом лабораторного определения меди, свинца и цинка в почвах. Для правильного определения количества металла в пробе в этом лабораторном методе используется точный фотоэлектрический колориметр; ошибки лабораторного метода достигают, вероятно, не более 10%. Результаты лабораторных анализов групп проб показывают в основном плавное однообразное изменение содержания металла по профилю. В некоторых группах проб изменение в ряду проб носит настолько правильный характер, что кажется вероятным промежуточное содержание металла в дополнительных пробах, если бы они были взяты в промежуточных точках.

Постепенный характер изменения содержания металла служит подтвержденим того, что ошибки при отборе и анализе проб относительно невелики по сравнению с размером аномалий.

В качестве аналитических методов полевого типа обычно используются методы менее точные, чем лабораторные; поэтому при полевых анализах имеет место ошибка, связанная с неполным выделением тяжелого металла из пробы. К тому же в анализы полевого типа вводят большую несистематическую ошибку, полагаясь на визуальное сравнение цветов при окончательном определении количества присутствующего металла.

Если по табл. 3—11 сравнивать результаты лабораторных и полевых анализов, можно заметить, что концентрации, полученные полевыми методами, обычно ниже и менее отчетливо отражают естественные колебания в содержании металлов, чем концентрации, определенные лабораторным методом. При благоприятных условиях средняя ошибка полевых анализов составляет, вероятно, около 20—30%.

Одной из главных проблем геохимического изучения является выбор лучшего метода анализа для данных полевых условий Точность химических методов варьирует. Чем большей точностью отличается процесс работы, тем более точным, но и более трудоемким становится определение. Очевидно, существуют две опасные крайности, которых следует избегать: одна состоит в излишнем упрощении процедуры, когда полностью пропускаются значительные различия в содержании металлов; другая состоит

в излишней точности процедуры, когда стоимость анализа слишком высока, чтобы анализировать нужное количество проб. Таким образом, в зависимости от индивидуального характера задачи должна быть найдена золотая середина между этими двумя крайностями.

Таблица 12

КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА АНАЛИТИЧЕСКИХ МЕТОДОВ, ПРИМЕНЕННЫХ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ДАННЫХ, ПОМЕЩЕННЫХ В ТАБЛИЦАХ 3—11

Подстрочные номера (в скобках со звездочкой) в этих таблицах соответствуют приводимым ниже порядковым номерам от 2 до 11

2. Лабораторные методы, предложенные Р. С. Холмсом, Департамент агротехники США.

3*a*. Общий метод полевого определения общего содержания цинка, меди или свинца в почве [16]. Образцы экстрагируют царской водкой. Результаты выражают в количестве эквивалентов цинка и для сравнения с лабораторными анализами последние должны быть вычислены на цинк $+1/2$ меди $+$ $+1/4$ свинца в связи с различным отношением каждого металла к дитизону, применяемому в качестве определителя.

3*b*. Подобно методу 3*a*, но с предшествующей обработкой проб фтористоводородной кислотой для разрушения силикатов.

4. Полевое определение цинка с применением сплавления с $KHSO_4$ [21].

5. Полевое определение цинка с применением для экстракции концентрированной HNO_3; в остальном подобно методу 4.

6. Полевое определение свинца с применением для экстракции концентрированной HNO_3. Определение ведут по методу одноцветной окраски с дитизоном в качестве реактива в щелочных условиях в присутствии цианистого калия. Метод разработан Х. Альмондом, Геологическая служба США [20].

7. Полевое определение свинца, подобное методу 6, но с применением для экстракции смеси твердого NH_4F и H_2SO_4. Метод разработан Г. Блюмом, Геологическая служба США.

8. Полевое определение меди с применением для экстракции концентрированной HNO_3 и определением по методу смешанной окраски с дитизоном в качестве реактива в слабо кислых условиях.

9. Полевое определение меди с применением расплава $KHSO_4$ для получения вытяжек и определением в „хромографе“ при помощи индикаторной бумаги, пропитанной раствором рубеановой кислоты.

10. Лабораторное определение кобальта [5].

11. Лабораторное определение кобальта с применением расплава для получения вытяжки [3].

Опыт химиков Геологической службы США показывает, что при анализе почв на медь, свинец и цинк один химик в день может сделать около 6 лабораторных определений и около 50 определений полевого типа. На основании собственного опыта автор убедился, что один человек в день может отобрать около 50 проб поверхностной почвы. Хотя анализы полевого типа не так точны, как лабораторные анализы, многие из аномалий в почвах близ жил настолько значительны, что для их открытия и определения точность анализов полевого типа кажется вполне достаточной.

В этих условиях очевидно, что в программе крупномасштабных геохимических поисков усилия, затрачиваемые на анализ проб, не должны превышать усилий, необходимых при отборе проб.

ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Величина геохимических аномалий

Аномальные содержания меди, свинца и цинка, как указывают данные анализа, обнаруживаются обычно в остаточных почвах близ жил, которые содержат эти металлы. Кроме того, судя по данным, помещенным в табл. 3—11, содержание металла в почвах близ жил сильно изменяется на сравнительно небольших расстояниях. Эти колебания концентрации меди, свинца и цинка в каждой группе проб сведены в табл. 13.

Если различия между самым высоким и самым низким содержанием металла выразить в виде отношений, то для меди они достигают 106 : 1, для свинца 170 : 1, для цинка 11 : 1.

Приведенные в табл. 13 низкие, или «фоновые», содержания металлов близ жил оказываются несколько выше по сравнению с «нормальными» содержаниями металла в почве, данными в табл. 1. Из табл. 13 следует также, что даже самое высокое содержание металла в почвах близ жил все же много ниже промышленного. Для полноты картины было бы в высшей степени желательно иметь данные по содержанию металла в невыветрелых породах и руде по тем же маршрутам, по которым велось опробование почвы. Хотя отсутствие подобных данных не позволяет сделать количественного сравнения, все же кажется очевидным, что даже самое низкое содержание металла в почвах жил все же выше, чем в «средних пробах пород». Кроме того, если наибольшее содержание металла в почве ниже, чем в руде, то общее изменение в содержании металла в почве близ жил не может быть даже приблизительно так велико, как изменение содержания при переходе от подстилающих материнских пород к жильному материалу.

Таблица 13

ИЗМЕНЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ МЕДИ, СВИНЦА И ЦИНКА В ПОЧВАХ БЛИЗ ЖИЛ

(в десятитысячных долях процента)

Жилы классифицируются как промышленные (пром.), полупромышленные (п. пром.) и минерализованные (минер.) в порядке уменьшения содержания металла

Жила	Классификация	Медь			Свинец			Цинк		
		высокое	низкое	отношение	высокое	низкое	отношение	высокое	низкое	отношение
Безымянная жила, Портерс-Гров-Рейндж, округ Айова, Висконсин	п. пром.				4 400	110	44	2 600	400	6
Айрон-Кинг, округ Явапаи, Аризона	»	720	180	4	7 000	200	35	5 500	520	11
Коллинс-Ист, рудник Маммот-Сант-Антони, Аризона	пром.				4 500	430	10			
Безымянная жила, округ Пайма, Аризона	минер.	930	170	5						
Апач, округ Гила, Аризона	»				220	15	14			
Питсбург, район Кер-д'Ален, округ Шошон, Айдахо — верхний профиль	пром.				12 000	70	170	580	200	3
Питсбург, район Кер-д'Ален, округ Шошон, Айдахо — нижний профиль	»				13 000	130	100	1 800	230	8
Чикаго, район Блекберд, округ Леми, Айдахо	»	1 600	220	7						
Малахитовая жила, округ Джефферсон, Колорадо — западный профиль	п. пром.	5 300	50	106				500	80	5
Малахитовая жила, округ Джефферсон, Колорадо — восточный профиль	минер.	400	50	8						
Объединенная медная жила, район Голд-Хилл, округ Кабаррус, Северная Каролина	п. пром.	720	150	5	2 500	150	17	680	220	3

Результаты анализов ясно показывают, что необычно высокие концентрации металла в почве распределены по большей площади, чем соответствующие концентрации в подстилающей породе. По ряду профилей опробования, как, например, через жилу Чикаго, нижнему профилю через жилу Питсбург и западному профилю вкрест Малахитовой жилы аномалия в почве прослеживается на несколько сот футов от жилы, тогда как мощность самих жил достигает всего 10 футов.

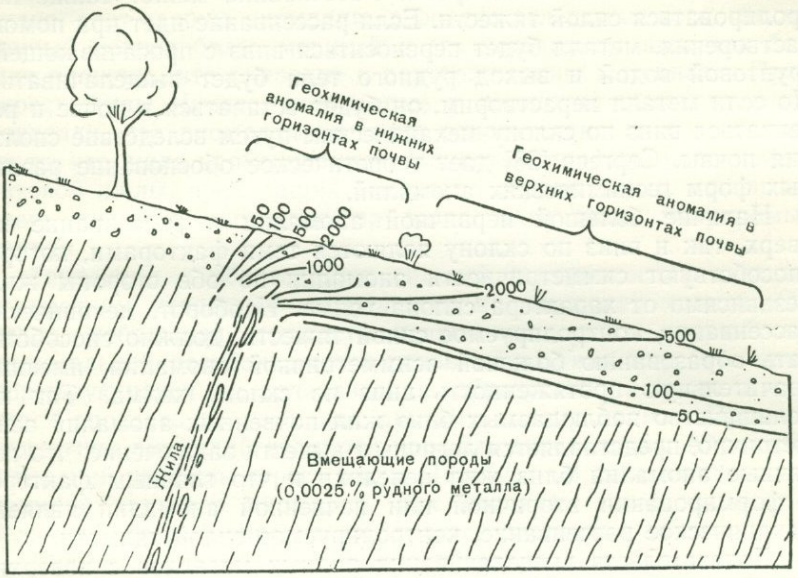
Контраст между наблюдаемыми в почве широкими, но слабыми аномалиями и ограниченными, но сильными аномалиями в подстилающих породах можно объяснить, хотя бы отчасти, перемешивающей деятельностью почвообразующих процессов. Почва, полученная за счет руды, в процессе выветривания всегда смешивается с некоторым количеством почвы, полученной за счет вмещающих пород. Следовательно, максимум содержания металла в почве должен быть всегда меньше, чем в руде. Подобным же образом в почве, полученной за счет выветривания вмещающих пород вблизи жилы, всегда находится немного жильного материала; следовательно, площадь аномально высокого содержания металла в почве всегда шире, чем площадь самой жилы.

Соотношение геохимической аномалии с жилой

Обнаружено, что геохимическая аномалия в почве определенным образом связана с расположением жилы. Как можно видеть на фиг. 1—4, почвы, расположенные вверх по склону холма от жилы, имеют низкое содержание металла, соответствующее фоновому содержанию на данной площади. На продолжении профиля вкрест жилы вниз по склону холма содержание металла в почве вблизи жилы резко возрастает. Содержание металла в пробах почв, взятых по профилю еще дальше вниз по склону от жилы, постепенно уменьшается.

Чтобы получить некоторое представление относительно вертикального распределения аномалии в почве, на Малахитовой жиле были отобраны пробы с поверхности почвы и из более глубоких горизонтов, включая выветрелую породу. Содержание меди в этих образцах приведено в табл. 10*б*. Фиг. 5, которая представляет видоизменение рисунка, приводимого Е. Сергеевым [28], иллюстрирует положение химической аномалии, вызванной механическим рассеиванием и сползанием почвы над жилой в направлении, параллельном контурам рельефа. Концепция Е. Сергеева хорошо согласуется с данными, полученными в настоящем исследовании. Эта концепция и полученные соотношения приводят к следующим выводам: 1) площадь наибольшего содержания металла с поверхности почвы на склоне холма располагается либо непосредственно над жилой, либо вблизи жилы вниз по

склону холма; 2) аномалия на поверхности почвы асимметрична, с пиком, примыкающим к жиле, и с длинным «хвостом», тянущимся вниз по склону; 3) аномалия имеет наибольшую площадь



Ф и г. 5. Поперечный разрез через гипотетическую медную, свинцовую или цинковую жилу и ее геохимическяа аномалия, созданная механическим рассеиванием в остаточной почве.

Изолинии концентраций вокруг жилы даны в десятитысячных долях процента (по Е. Сергееву [28], фиг. 6, с изменениями).

распространения на поверхности почвы, но ее интенсивность возрастает в более глубоких горизонтах почвы.

Случаи геохимических аномалий

Представляется вероятным, что на характер почвенной аномалии наряду с содержанием рудного металла в жиле может влиять много различных факторов. Например, рудный металл, вызывающий геохимическую аномалию, может иметь своим источником частью собственно жилу, частью вмещающие жилу минерализованные боковые породы. Если большая часть рудного металла концентрируется в жиле, почвенная аномалия, очевидно, обнаружит стремление быть ограниченной и сильной, тогда как при наличии большого количества металла во вмещающих породах почвенная аномалия, вероятно, будет более широкой и слабой. Кроме того, характер аномалии должен отражать поведение

рудного металла во время выветривания. Возможно, что некоторая доля рассеивания металла может осуществляться вверх по склону холма против силы тяжести, либо при помощи растворения, либо механическим путем. Рассеивание может также контролироваться силой тяжести. Если рассеивание идет при помощи растворения, металл будет переноситься вниз с просачивающейся грунтовой водой и выход рудного тела будет выщелачиваться. Но если металл нерастворим, он будет оставаться в почве и рассеиваться вниз по склону механическим путем вследствие сползания почвы. Сергеев [28] дает теоретическое обоснование различных форм геохимических аномалий.

Наличие большой первичной аномалии и рассеивание как вверх, так и вниз по склону являются теми факторами, которые способствуют симметричности аномалии по обе стороны жилы независимо от характера склона холма. Наоборот, механическое рассеивание, контролируемое силой тяжести, должно способствовать образованию большой асимметричной аномалии, имеющей значительную протяженность вниз по склону холма. Так как большинство наблюдаемых близ жил почвенных аномалий асимметрично, представляется логичным вывести заключение, что первичные аномалии близ жил невелики и что главным фактором в формировании вторичной или почвенной аномалии является механическое рассеивание, контролируемое силой тяжести.

Доказательств выщелачивания рудных металлов с поверхности почвы немного. Так, на Объединенной медной жиле отношение цинка к свинцу в руде выше, чем в почве, на основании чего в процессе образования почвы можно предположить частичный вынос цинка, как относительно подвижного металла. Поверхностная почва на жиле Блекберд также кажется несколько беднее рудными металлами по сравнению с более глубокими горизонтами почвы. Однако эффект выщелачивания рудных металлов из почвы близ жил кажется незначительным по сравнению с их выщелачиванием из верхней зоны многих сульфидных рудных тел. Характер почвенных аномалий близ жил позволяет предположить, что после своего образования в почве соединения рудных металлов практически нерастворимы в почвенной влаге. При любой интенсивности выщелачивания рудные металлы стремятся задержаться на поверхности почвы близ жил в аномальных и легко определимых количествах.

Влияние рельефа

Оказывается, что форма геохимической аномалии в значительной степени изменяется в зависимости от характера рельефа и особенно в зависимости от эффекта разубоживания почв пустыми почвами, сползающими с той части склона холма, кото-

рая расположена выше жилы. Если выход жилы расположен высоко по склону холма и близко к его вершине, то покров остаточной почвы над ней будет малой мощности и даст сильную химическую аномалию. Ниже по склону подобная же жила, очевидно, даст слабую аномалию, вероятно вследствие того, что почвенный покров более мощный и его источником является большая площадь, что приводит к разубоживанию материала. Пробы вкрест жилы Чикаго, отобранные у подножия высокого холма, показали, что аномалия на жиле относительно слаба, несмотря на то, что жила промышленная. Напротив, профиль вкрест Малахитовой жилы, проходящий высоко на склоне холма, показывает очень сильную аномалию на жиле, хотя жила полупромышленная.

Тенденция к образованию сильной геохимической аномалии с коротким «хвостом» наблюдается на вершинах холмов. Очевидно, небольшая мощность почвы на вершине способствует минимальной разубоженности почвы вследствие того, что почва, формирующаяся на водоразделах, образуется на месте и стремится сползать по тому или другому склону холма. Примером этого типа аномалий являются профиль вкрест жилы Айрон-Кинг и верхний профиль вкрест жилы Питсбург. В каждом изученном примере характер аномалии, как полагает автор, зависит от рельефа, который определяет характер сползания почвы.

Ряд обычных возможных условий рельефа не был исследован. Например, совсем не были опробованы относительно мощные почвы в понижениях рельефа. Вероятно, можно ожидать, что мощные почвы в любом понижении рельефа содержат значительное количество снесенного с окружающих склонов материала и всякая аномалия в депрессиях будет соответственно понижена. Другим обычным, но не исследованным нами условием является случай, когда жила пересекает склон холма сверху вниз и опробование ведется вдоль контуров рельефа и под большим углом к жиле. Пример такого рода аномалии, очень высокой над жилой и симметричной по обе ее стороны, приводит Сергеев. Конечно, можно было бы исследовать целый ряд других возможных условий рельефа; при этом представляется вероятным, что аномалии в остаточных почвах в этих прочих случаях будут иметь форму, согласующуюся с характером сползания почвы, зависящим от рельефа.

Влияние переотложенной почвы

В поверхностных почвах не остаточного происхождения может отсутствовать геохимическая аномалия, которую должно было бы дать нижележащее рудное месторождение. Е. Сергеевым [28] описана одна аномалия, покрытая мощным слоем коллювия. Подобные же примеры наблюдались в Австралии

В. Соколовым [13], где участок аномалии покрыт глинисто-песчанистыми отложениями с гипсом и аллювием, а также В. Кеннеди (личное сообщение) в юго-западном Висконсине, где остаточные почвы, в которых обнаруживается аномалия, покрыты лёссом. Очевидно, что всякая геохимическая аномалия на площадях, покрытых валунной глиной или другими ледниковыми отложениями, будет коренным образом отличаться от аномалий в остаточной почве.

ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ ДЛЯ ПОИСКОВ

Геохимические методы поисков имеют незначительную ценность, если они только подтверждают то, что может быть изучено обычными геологическими методами. Медьсодержащие жилы особенно легко определяются визуально, так как окисленные медные минералы, такие, как малахит и хризоколла, легко распознаются. Безымянная медная жила в Пайме, Аризона, и Малахитовая жила (западный профиль) легко определимы как медьсодержащие благодаря присутствию в них малахита и хризоколлы. Окисленные минералы цинка и свинца определяются не так легко, как медные. Окремненные породы жилы Айрон-Кинг выходят на поверхность, но при этом не содержат макроскопически определимых рудных минералов, несмотря на то, что пробы почв близ жилы значительно обогащены металлами и содержат 0,07% меди, 0,7% свинца и 0,5% цинка. Несколько иные условия наблюдаются на жиле Апач, которая также выходит на поверхность и также не содержит видимых рудных минералов, но зато дает геохимическую аномалию, достигающую всего лишь 0,02% свинца. Этот контраст наряду с другими, которые могут быть установлены при сравнении прочих жил, позволяет считать методы анализа почв полезным дополнением к геологическим поискам при оценке перспектив месторождения.

Некоторые из изученных жил были полностью закрыты остаточной почвой. Даже эти полностью закрытые жилы все же имеют большие и легко определимые геохимические аномалии, включая Безымянную жилу в Протерсе, округ Айова, Висконсин, жилу Коллинс-Ист, жилу Питсбург (верхний профиль), Малахитовую жилу (восточный профиль) и жилу Чикаго. Эти жилы были прослежены поисковыми шурфами, бульдозерными канавами или подземными выработками.

По верхнему профилю опробования вкрест жилы Питсбург не было ни разведочных шахт, ни иных выработок, которые могли бы помочь в точном определении местоположения жилы. По расчетам геологов рудника, которые проводили геологическую съемку местности, профиль опробования почв пересекал жилу

в месте взятия пробы № 4 или около него. В действительности же оказалось, что резко повышенное количество металла содержит проба № 6, место которой и рассматривается как участок приблизительного местоположения жилы, несмотря на то, что не было сделано ни одной выработки для проверки этого предположения. Проба № 6 содержит 1,2% свинца, хотя никаких видимых доказательств наличия жилы нет. Высокое содержание свинца в пробе № 17 из нижнего профиля вкрест жилы Питсбург не могло быть объяснено в этих пределах ни одной из известных жил. Работы, проводимые Кеннеди, подтвердили наличие сильной аномалии в месте взятия пробы № 17 и привели к открытию жилы, ранее не известной работникам рудника.

Для того чтобы выяснить возможность применения геохимических методов для прослеживания жил за их известными пределами, где на поверхности нет признаков минерализации, был проложен восточный профиль вкрест жилы Малахитовой. По анализам проб положение жилы было намечено в области местонахождения пробы № 5. Эта проба содержит 0,04% меди, однако видимых доказательств такого содержания меди в наносах нет.

Из приведенных примеров очевидно, что для прослеживания известных рудных месторождений в благоприятных условиях можно использовать химические методы. Вполне вероятно, что систематическое изучение благоприятных площадей подобными же методами можно было бы использовать как поисковый метод для выявления новых рудных месторождений. Опубликованные к настоящему времени описания успешного применения анализов почв к открытию рудных месторождений ограничиваются примерами, приведенными Е. Сергеевым [28] и Ж. Фулером [6]. Принимая во внимание ограниченное число проведенных по геохимическим поискам исследований, данные материалы следует, видимо, учесть, поскольку они обещают полезное будущее для этих методов.

Характер геохимической аномалии близ жилы позволяет предложить следующий метод отбора проб. В почвах остаточного происхождения имеет место максимальное рассеивание металлов. Следовательно, если необходимо покрыть съемкой большую площадь, очевидно целесообразно отбирать пробы почвы с поверхности через интервалы, скажем, 50 или 100 футов. Более точное определение может быть сделано при опробовании более глубоких горизонтов почвы или выветрелых пород через меньшие интервалы. Изучая фиг. 5, можно заметить, что при опробовании более глубоких горизонтов почвы или выветрелых пород через широкие интервалы можно полностью пропустить аномалию, которая определима при опробовании поверхности почвы через те же интервалы.

Возможно также, что площадь выветрелой породы, которую представляет каждая проба почвы, определяется местом пробы в рельефе. Пробы почвы, собранные на хребтах или вершинах холмов, представляют выветрелые породы непосредственно под ними. Пробы, взятые по профилям вдоль гребней гор и через вершины холмов, на очень близких интервалах, например около 50 футов, могут дать совершенно точное указание о содержании рудного металла по профилю. При пересечении любых значительных жил они, вероятно, дадут сильную аномалию и для исследования всех проб будут, видимо, достаточны полуколичественные полевые методы анализа.

Один человек в день может сделать около 50 анализов полевого типа, что примерно соответствует тому количеству проб, которое может собрать геолог в поле по профилю через интервалы в 50 футов. Если брать пробы через промежутки в 50 футов каждый, то два человека ежедневно могут проходить 2500 футов маршрута.

Пробы, собранные в основании хребтов и по дну долин, будут представлять выветрелый материал с большой площади питания для каждого из них. Так как каждая проба представляет материал большой площади, то в этом случае можно собирать пробы через сравнительно широкие интервалы. Так, если на площади поисков долины легко доступны, то удобной системой опробования может служить отбор проб попарно на противоположных склонах долины непосредственно над уровнем потока через интервалы около 500 футов между соседними парами. Любую аномалию, намеченную таким способом, можно затем исследовать при помощи опробования по профилям или по сетке в направлении вверх по склону от места обнаружения аномального содержания в пробе у подножья.

Необходимость применения методов анализа лабораторного типа может возникнуть при анализе проб почв, собранных близ дна долин, так как здесь фактор сильного разубоживания почв может превратить аномалии значительного промышленного значения в небольшие и трудно определимые. Тот дополнительный труд, который необходим при отборе и анализе проб, взятых в долинах через большие интервалы, может быть компенсирован гораздо большей площадью, которая при этом покрывается каждой пробой по сравнению с опробованием по гребням холмов.

ПОЖЕЛАНИЯ ДЛЯ БУДУЩЕЙ РАБОТЫ

Результаты данного и других методов геохимических поисков при помощи анализов почв достаточно интересны, и следует продолжать дополнительные исследования. Подобные исследования можно применить также для других металлов и в других клима-

тических условиях. Кроме того, можно испытать разного рода видоизменения в способе отбора и подготовки проб, в методе растворения и определения содержания металлов, чтобы выяснить, каким образом может быть усовершенствована методика выявления и картирования аномалий. Очевидно, что можно было бы изучить также распространение сульфатов, pH почвы, ее окислительный потенциал и ряд других измеримых химических свойств, которые могут представить новые возможности в качестве поисковых методов.

Еще большее значение имеет тесное согласование изучения почвы с геологическими, геофизическими и геоботаническими исследованиями, с тем чтобы можно было сравнить и оценить эти различные методы поисков. Такие сравнения являются необходимым условием для выяснения возможностей каждой из этих методик, а также путей комбинирования их для максимальной эффективности при поисковых работах в различных условиях.

Геологическая служба США,
Денвер, Колорадо.

ЛИТЕРАТУРА

1. Alben A. O., Boggs H. M., Zinc content of soils relation to pecan rosette, *Soil. Science*, **41**, p. 329—332 (1936).
2. Allison R. V., Goddum L. W., The trace element content of some important soils — a comparison, *Soil Sci. Soc. of Florida*, **2**, p. 68—91 (1940).
3. Almond H., Bloom H., A semimicro method for the determination of cobalt in soils and rocks: a field test using the chromograph, *U. S. Geol. Survey Circ.* (1951).
4. Clarke F. W., The data of geochemistry, *U. S. Geol. Survey, Bull. 770*, p. 509 (1924).
5. Deijs W. B., Feldmeyer J. H., Microdetermination of cobalt in plant material, *Plant and Soil*, **1**, p. 359—371 (1949).
6. Fowler G. M., Geochemical prospecting in the Mississippi Valley (abstract), *Min. Cong. Journ*, **36**, No. 12, p. 69 (1950).
7. Fulton R. B., Prospecting for zinc using semiquantitative chemical anylyses of soils, *Econ. Geol.*, **45**, No. 7, p. 654—670 (1950).
8. Gilbert R. E., Geochemical prospecting in the Park City district, *Min. Cong. Journ.*, **37**, No. 9, p. 58—61 (1951).
9. Greaves G. E., Anderson A., Influence of soil and variety on the copper content of grain, *Journ. Nutrition*, **2**, p. 111—118 (1936).
10. Hasler A., Über das Verhalten der Kupfers im Boden, Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene, Bern, **34**, S. 79—90 (1943).
11. Hawkes H. E., Lakin H. W., Vestigial zinc in surface resideum associated with primary zinc ore in East Tennessee, *Econ. Geol.*, **44**, No. 4, p. 286—295 (1949).
12. Hawkes H. E., Geochemical prospecting for ores, a progress report, *Econ. Geol.*, **44**, No. 8, p. 706—712 (1949).
13. Hawkes H. E., Geochemical prospecting for ores. In Applied sedimentation, a symposium, edited by P. D. Trask, John Wiley and Sons, p. 537—555 (1950).

14. Holmes R. S., Copper and zinc contents of certain United States soils, *Soil Science*, **56**, p. 354—370 (1943).
15. Holmes R. S., Determination of total copper, zinc, cobalt and lead in soils and soil solutions, *Soil Science*, **59**, p. 77—84 (1945).
16. Huff L. C., A sensitive field test for detecting heavy metals in soil or sediment, *Econ. Geol.*, **46**, No. 5 (1951).
17. Jacks G., Scherbatoff H., The minor elements of the soil, *Imp. Bur. of. Soil Sci., Thech. Comm.*, No. 39, p. 88, Harpenden, England (1940).
18. Kehoe R. A., Cholak J., Stoy R. V., Manganese, lead, tin, copper and silver in normal biological material, *Journ. Nutrition*, **20**, p. 85—98 (1940).
19. Kennedy V. C., Geochemical studies in the Coeur d'Alene district, Idaho, *U. S. Geol. Survey Circ.* (1951).
20. Lakin H. W., Almond, Hy, Waed F. N., Compilation of field test used in geochemical prospecting by the U. S. Geological Survey, *U. S. Geol. Survey Circ.* (1951).
21. Lakin H. W., Stewens R. E., Almond, Hy, Field method for the determination of zinc in soils, *Econ. Geol.*, **44**, No. 4, p. 296—306 (1949).
22. Lovering T. S., Huff L. C., Almond, Hy, Dispersion of copper from the San Manuel copper deposit, Pinal County, Arizona, *Econ. Geol.*, **45**, No. 6, p. 493—514 (1950).
23. Малюга Д. П., К вопросу о содержании кобальта, никеля и меди в почвах, ДАН АН СССР, **43**, № 5, стр. 207—210 (1944).
24. Малюга Д. П., Содержание меди, никеля, кобальта и других элементов семейства железа в природных водах, Отчетн. ДАН АН СССР, **48**, № 2, стр. 119—122 (1945).
25. Rankama K., Sahama Th. G., Geochemistry, The University of Chicago Press, table 5.52 (1950).
26. Sandell E. B., Goldich S. S., The rare metallic constituents of some American igneous rocks, *Journ. Geology*, **55**, p. 99—115; 167—189 (1943).
27. Седлецкий И., Иванов Д. Н., Распределение меди в главнейших типах почв СССР, ДАН АН СССР, **30**, № 1, стр. 51—53 (1941).
28. Сергеев Е. А., Геохимический метод поисков рудных месторождений, *Материалы ВСЕГЕИ*, сб. Геофизика, вып. 9/10, стр. 3—55 (1941).
29. Синякова С. И., О распределении свинца в почвах, ДАН АН СССР, **48**, стр. 648—650 (1945).
30. Sokoloff V. P., Geochemical prospecting for ore, *Min. Mag.*, **38**, p. 21—24 (1948).
31. Sokoloff V. P., Exploration for copper in Wallaroo Mining district, South Australia (abstract), *Geol. Soc. America Annual Meeting*, Washington, D. C. (1950).
32. Stevens R. E., Lakin H. W., The chromograph, a new analytical tool for laboratory and field use, *U. S. Geol. Survey Circ. 63*, p. 11 (1949).
33. Thorne D. W., Laws W. D., Wallace A., Zinc relationships of some Utah soils, *Soil Science*, **54**, p. 463—468 (1942).
34. Vogt Th., Bergh H., Bestemmelse av kobber i jordprover, *K. Norske Vidensk. Selsk. Forh.*, Trondhjem, **19**, p. 76—79 (1946). (In Norwegian with English summary).

ДЖ. С. ВЕББ и А. П. МИЛЬМАН

ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ КАК ПОИСКОВЫЙ ПРИЗНАК (ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ В ЗАПАДНОЙ АФРИКЕ) [1]

В статье описываются результаты опробования и анализы полевыми методами поверхностных вод двух районов свинцово-цинкового оруденения Нигерии. Опробование производилось в засушливый период, во время сильных дождей и после продолжительных дождей. Наилучшие результаты по закономерному и отчетливо повышенному содержанию рудных металлов в поверхностных водах были получены в результате опробования водотоков в период после длительных и сильных дождей [2].

ВВЕДЕНИЕ

В связи с увеличением трудностей в выявлении новых минеральных месторождений возрастает потребность в новой поисковой технике для геологических исследований. Сравнительно недавно много работ было проведено (особенно в Скандинавии, СССР и Северной Америке) для разработки поисковых методов, основанных на выявлении химических аномалий в горных породах, почвах, водах, растениях и различных материалах. Такие методы обычно известны как геохимические поиски. Предварительные данные указывают, что *в соответствующих условиях* геохимические поиски могут быть применены как вспомогательный способ при поисках руд, скрытых под толщей наносов или разрушенных горных пород.

Горно-геологический департамент Имперского колледжа науки и технологии в Лондоне недавно начал исследование с целью разработки различных видов геохимических поисков. Представлялось вероятным, что для начальной фазы исследований удовлетворяют некоторые районы Африки с благоприятными флористическими и климатическими условиями и соответствующими условиями выветривания горных пород. Кроме того, в Африке возможны исследования в относительно мало разведанных рудных районах. Было окончательно решено провести работу в некоторых свинцово-цинковых областях Нигерии, которые в настоящее время изучаются.

---

[1] Webb J. S., Millman A. P., Heavy metals in natural waters as a guide to ore (A preliminary investigation in West Africa), *Bull. Inst. Mining and Metallurgy*, No. 518, p. 3—16 (1950).

[2] Краткое содержание составлено редактором настоящего сборника. — *Прим. ред.*

Эти исследования были главным образом связаны с широкой проверкой возможностей использования химических аномалий в растениях как поисковых признаков на руду. Такое направление работ дало положительные результаты; сообщение об итогах этих исследований будет со временем опубликовано.

Благодаря содействию Геологического комитета Нигерии, обеспечившего экспедицию аппаратурой и реактивами, авторы этой статьи получили возможность провести полевые опыты по испытанию природных вод на содержание в них в определенных условиях тяжелых металлов. Несмотря на ограничения в снаряжении и во времени, полученные результаты выявили столь перспективные возможности, что было решено изложить их отдельно в настоящем сообщении в надежде вызвать обсуждение и получить предложения об усовершенствовании этого нового способа в поисках. К тому же считалось, что детали аналитической техники, разработанной Геологической службой США и примененной авторами, могут представлять интерес для работников, которые не имели возможности ознакомиться с информационной статьей Л. Хаффа [1].

ОСНОВНЫЕ СООБРАЖЕНИЯ

При измельчении рудных минералов в процессе выветривания и эрозии их металлические составляющие могут дать растворимые соли, которые нередко полностью или частично выносятся глубинными и поверхностными водами. Эти металлические соли могут тем или иным образом попадать в воды рек, прудов, колодцев или буровых скважин. Относительно высокие содержания тяжелых металлов в природных водах обычно указывают на аномальный источник их питания и, быть может, даже на рудное тело. Следовательно, выявление значительных содержаний металлов в реках и озерах можно использовать для определения минерализованных площадей, а систематическое опробование дренажных систем, ручьев и грунтовых вод может оказать помощь при поисках источника металла.

Вообще говоря, пробы воды вначале собираются из критических точек, таких, как места слияния потоков, озера и бессточные пруды, где можно выделить «блоки» возможных минерализованных участков. Высокие концентрации металлов, определяемые анализами проб, указывают на наиболее благоприятные направления для дальнейшего опробования.

Естественно, что аналитическая техника должна быть достаточно чувствительна и в то же время портативна, проста и пригодна для быстрых определений. Колориметрические испытания, разработанные Геологической службой США, удовлетворяют этим требованиям и могут быть использованы для определения

малых количеств меди, свинца, цинка и других тяжелых металлов в пробах воды. Эти металлы реагируют с «дитизоном» (дифенилкарбазоном), образуя окрашенные металл-дитизонаты. При определенных условиях цвет полученного раствора в хлороформе или карбонтетрахлориде может быть использован для определения количества металла или группы металлов, присутствующих в пробе.

В настоящее время такая методика применяется только для полевого определения свинца, цинка и меди, но не исключена возможность применения ее к некоторым другим металлам.

ПРЕДЫДУЩИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СЛЕДОВ МЕТАЛЛОВ В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ

Большинство исследований следов металлов в природных водах с применением различной аналитической техники было непосредственно связано с поисками руд.

Фогт и Розенквист [4], исследовавшие распределение меди в горных потоках в районе Рурс в Норвегии, считают, что относительное увеличение концентрации меди указывает на скрытые рудные тела, причем некоторые тела могут быть связаны с выявленными, но еще не опробованными геофизическими аномалиями. Сергеев [3], работавший в 1946 г. на площадях полиметаллической минерализации на Алтае, пришел к выводу, что различные потоки, протекающие по безрудным площадям, выносят тяжелые металлы из необнаруженных рудных тел. В 1948 г. Хафф [1] описал метод полевого опробования с помощью дитизона и привел цифры содержаний тяжелых металлов в дренирующей системе в округе Джиплин, Колорадо, где тяжелые металлы имеют своим источником две старые горные выработки.

ОБЩИЕ ЗАМЕЧАНИЯ О РАЙОНЕ ИССЛЕДОВАНИЙ

Пояс спорадической свинцово-цинковой минерализации длиной 400 миль и шириной 50—75 миль имеет общее простирание приблизительно СВ—ЮЗ, пересекая юго-восточную часть Нигерии. Минерализация приурочена главным образом к полосе меловых осадочных пород, несогласно залегающих на архейском фундаменте. Эти осадочные породы ассоциируют с различными андезитовыми вулканическими породами и с малыми интрузиями, имеющими состав от среднего до основного.

Было выполнено опробование воды на площади двух лакколитов, Амеке и Амери, лежащих на расстоянии 2 миль друг от друга и расположенных в 10 милях южнее Абакалики, по направлению к юго-западной оконечности свинцово-цинкового пояса.

Топография участка Амека — Амери характеризуется нерезким рельефом с отдельными хребтами и холмами, рассеченными

мелкими впадинами; во многих впадинах вода имеется лишь в сезон дождей — от мая до сентября.

Встречаются также редкие ключи и пруды, причем некоторые водоемы являются местными святилищами. Следует отметить, что многие из этих непересыхающих источников совпадают с рудными жилами или располагаются вблизи них.

В основном земля обрабатывается фермерами, но бóльшая часть ее остается невспаханной. Наиболее мощная растительность саванного типа развивается в узкой полосе, расположенной вдоль главных водных путей и вокруг селений.

Обычные геологические исследования становятся невозможными вначале сезона дождей — в мае или июне — из-за быстрого развития растительности. Настоящие исследования были проведены в июле.

В основании комплекса пород изучаемой области залегают слабосмятые сланцы и алевролиты с редкими пропластками известняков. Поверхностное выветривание проявляется очень интенсивно, и хотя мощность латеритового покрова незначительна, — латеритизация и изменения почвы почти повсеместны и над многими выходами пород вдоль дорог и в стенках распадков наблюдаются небольшие выступы более или менее латеритизированных пород.

Коренные горные породы пересекаются широко развитой системой крутых трещин, в некоторых из них содержится свинцово-цинковая руда, некоторые же заполнены пустым кварцем или кварцево-сидеритовыми жилами. Обычно руды несложны по минералогическому составу и представлены галенитом, сфалеритом и сидеритом с различным количеством марказита и кварца; второстепенные минералы — неравномерно размещенные: халькопирит, пирит, доломит, барит и т. п.

Близ поверхности рýды обычно всегда окислены и превращены в губчатые массы гидрата окиси железа, развивающегося из сидерита; церуссит, образованный из галенита, часто выносится. Глубина этой зоны различна и обусловлена трещиноватостью, которая обычно сильно меняется — в некоторых местах неизмененные минералы находятся на глубине 5 футов от поверхности, в других — руда изменена до глубины 10 и более футов.

Выходы на поверхность железных шляп, содержащих церуссит, служат надежным поисковым признаком, который, однако, неповсеместно сопровождает промышленную минерализацию. Другие поверхностные указания на минерализацию часто не вполне достоверны.

Широко распространены обломки кварца, но они не могут расцениваться как достаточно удовлетворительный поисковый признак, поскольку и в рудоносных и в лишенных минерализации

жилах кварц имеет один и тот же облик. Куски галенита являются более надежным указателем минерализации, но в результате многовековой разработки галенита туземцами обломки этого минерала оказались рассеянными на широкой площади.

На некоторых площадях может быть удачно применен геохимический метод, содействующий выделению участков для детального геологического картирования, горных и буровых работ. Этот метод может быть так же широко применен в связи с исследованиями геофизических аномалий.

ОПРОБОВАНИЕ

В двух избранных районах Амека и Амери ручьи и озера расположены близ известных рудных тел. Пробы были взяты в критических точках: при слиянии рек, на различном расстоянии вверх и вниз по течению от места пересечения рудной жилы потоком и из невысыхающих прудов и ключей, многие из которых расположены недалеко от рудных жил [1].

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Как уже упоминалось, основными рудными минералами на свинец и цинк являются галенит и сфалерит. Минералы, содержащие медь, являются второстепенными. Содержание тяжелых металлов в поверхностных водах рассчитывалось на цинк, легче всего растворимый в воде из числа исследуемых тяжелых металлов. Сравнительно мало растворимый свинец присутствовал в воде в незначительных количествах (не превышающих 0,01 *мг/л*) и определялся в пробах, богатых тяжелыми металлами. Низкие содержания свинца по сравнению с цинком в поверхностных водах в минерализованных районах не обязательно отражают взаимоотношения между этими металлами в рудных телах.

Относительная растворимость природных соединений этих металлов обычно такая, что можно ожидать неизменного преобладания в водах цинка над свинцом, независимо от соотношения этих двух металлов в разрушающихся свинцово-цинковых рудных телах. Все пробы воды имели pH 7,0. Было лишь одно исключение (вода с pH 4).

---

1 Далее характеризуется методика упрощенных анализов проб с применением дитизона, детально описанная в работе Х. Лэкина, Х. Альмонда и Ф. Уорда, перевод которой помещен в этом сборнике; эта часть настоящей статьи по указанной причине здесь не приводится. — *Прим. ред.*

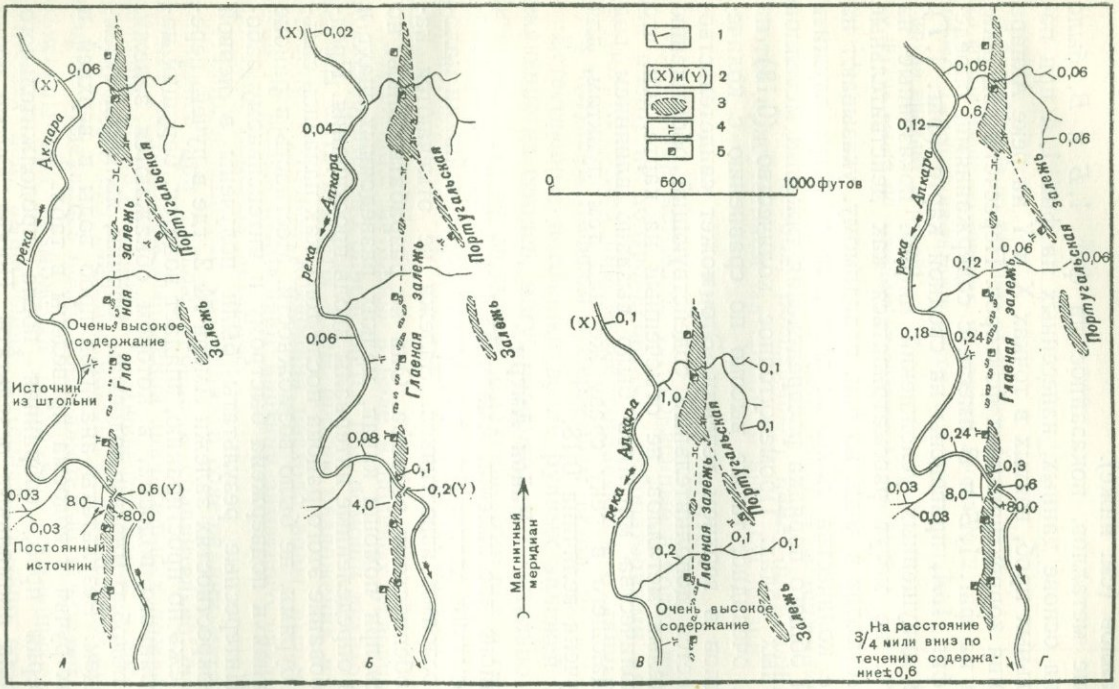
Район Амека

Относительное расположение реки Акпара и рудных жил показано на фиг. 1, *А*. Жилы образуют заметные гряды в рельефе и разрабатывались в прошлом открытым методом. Расположение старых выработок, включая небольшие штольни и шахты, указывает на перерывы промышленного оруденения. Жилы, видимо, являются водопроводящими каналами, на что указывают приуроченные к ним источники и необходимость водоотлива из штолен; вода из штолен бывает особенно кислой (pH 4) вследствие содержания в породах марказита, сосредоточенного около жил.

Опробование проводилось в июле, спустя два месяца после начала сезона дождей, который продолжается до сентября. Первые серии проб (фиг.1, *А*) были собраны после шестидневного периода сравнительно слабых дождей. В это время вода в реке удерживалась на низком уровне и ложа ее притоков были сухими, хотя вода и продолжала течь из жильных источников и штолен. Результаты анализа проб показали возрастание содержания тяжелых металлов от 0,000006% в верхней части до 0,00006% в нижней части залежи; это возрастание вызывается жильными источниками и водоотливом из штолен.

Вторая серия проб (фиг. 1, *Б*) была собрана после сильной бури с дождем в конце засушливого периода. Большое количество потоков стекало в реку изо всех водостоков. Происходившее при этом разбавление понизило количество тяжелых металлов в реке и в жильных источниках. Тем не менее содержание тяжелых металлов заметно увеличивается в нижних частях залежей, хотя и в меньшей мере. Было также отмечено небольшое постепенное увеличение в содержании металлов в воде, вызываемое увеличением расхода речных вод, приносящих тяжелые металлы из минерализованных зон. В стороне от искусственного водоотлива, осуществляемого штольнями, наиболее существенный привнос тяжелых металлов из естественных источников происходил из двух жильных ручьев, которые впадали в реку недалеко от пункта, где она пересекает залежь. Пробы, взятые на расстоянии $^3/_4$ мили вниз по течению, показали, что относительное содержание металлов повышается ниже границы залежи. Вероятное приращение количества воды в притоках, впадающих в реку ниже по течению, может вызвать общее увеличение тяжелых металлов в главном потоке.

Дожди продолжались в течение нескольких дней накануне сбора третьей серии проб. Эти пробы показали наибольшие содержания тяжелых металлов (фиг. 1, *В*); к сожалению, только одна ранее опробованная точка на реке могла быть контрольной. Эта серия проб показала возможность значительного содержания металлов в некоторых ручьях после пересечения ими



Ф и г. 1. Содержание тяжелых металлов в поверхностных водах в районе Амека, Южная Нигерия, июль 1949 г.

Содержание тяжелых металлов возрастает ниже тех точек, где в основной поток впадают воды, текущие из рудных залежей и из штолен. Изменения содержаний в образцах, взятых в различные дни, зависят от количества осадков.

1 — округленное содержание тяжелых металлов в воде. *мг/л* Zn; *2* — основные пункты взятия проб; *3* — карьеры; *4* — штольни; *5* — поисковые шурфы (*3, 4, 5* — старые выработки).

А — сбору проб предшествовали сравнительно небольшие дожди в течение 6 дней, уровень воды был низок; *Б* — пробы собирались после больших дождей и бурь, вода в реке прибывала; *В* — пробы собирались спустя несколько дней после сильных дождей с бурями, уровень воды в реке был высоким и устойчивым; *Г* — сводная карта, показывающая относительные количества содержания тяжелых металлов, экстраполированная по данным фигур *А*, *Б* и *В* на основании количеств, указанных в *А*.

минерализованных зон. В этот же период были взяты пробы в других районах, также давшие необычайно высокое содержание тяжелых металлов (см. ниже).

Содержание металлов, показанное на фиг. 1, *Б* и *В*, было пересчитано на основе данных, нанесенных на фиг. 1, *А* при помощи контрольных проб, взятых в точках X и Y на реке Акпара для определения корректирующих факторов. Пересчеты содержания металлов на фиг. 1, *Б* и *В* вместе с содержаниями, определенными на фиг. 1, *А*, приведены на сводной карте (фиг. 1, *Г*). В результате допущенных усложнений цифры, показанные на сводной карте, не могут рассматриваться как действительные содержания металлов в воде, но они, повидимому, указывают на относительные количества тяжелых металлов и могут служить иллюстрацией общего порядка распределения тяжелых металлов в поверхностных водах. Промежуточное количество (0,18) на реке Акпара, очевидно, также высоко по сравнению с количествами металлов в верхнем течении. Это может свидетельствовать, что имеется дополнительный содействующий обогащению источник тяжелых металлов, не отмеченный на карте, или что повышение количества металлов было вызвано влиянием вод притока, впадающего в реку сразу же над тем пунктом, для которого получена величина 0,18.

Район Амери

В этом районе две залежи, Амери № 1 и Амери № 2, находятся в слабосмятых сланцах и алевролитах со случайными маломощными прослоями известняков. Залежи не отмечаются какими-либо особенностями рельефа. Они не разрабатывались, но разведывались при помощи канав, мелких разведочных шахт и бурения через определенные интервалы вдоль простирания. Предпринять опробование этого района после того, как начались сильные дожди с бурями, не было возможности. Местность в районе Амери низменная и подвержена быстрому и интенсивному заболачиванию. Интересные результаты были получены в первой серии проб в окрестностях залежи Амери № 2, где в ручей, пересекающий залежь по простиранию, впадает водоток, берущий начало из постоянного водоема, в котором обнажаются залежи. Этот водоем, подобно многим водоемам Африки, является туземным святилищем. Результаты анализов проб воды в верхней и нижней частях ручья и водоема приведены в табл. 1.

Вторая серия проб, собранная после продолжительного дождя, показала аномальные результаты. Пробы, взятые после продолжительных дождей, или проведение контрольных определений дали весьма различные результаты, но, как это показано на фиг. 1, *В*, содержания тяжелых металлов в них весьма велики. Одновременный анализ проб и стандартных растворов дал

Таблица 1

Места взятия проб	pH	Содержание тяжелых металлов, *мг/л*
275 футов выше по течению от залежи Амери № 2	7,0	0,05
125 футов выше по течению от залежи Амери № 2	7,0	0,05
Водоем Джу-Джу на залежи Амери № 2 (водоток из этого пруда впадает в ручей)	7,0	0,5
500 футов выше по течению от залежи Амери № 2	7,0	0,1

постоянные результаты, и колебания в содержаниях металлов в некоторых пробах, повидимому, наилучшим образом объясняются присутствием материала в виде суспензий.

АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ

Количества металлов, установленные в водах во время полевых работ, не контролировались лабораторными анализами, но результаты более или менее согласуются с данными, которые были получены Хаффом и Сергеевым (табл. 2).

Естественные источники возле рудных залежей и воды, вытекающие из штолен, могут содержать относительно большое количество тяжелых металлов. Впадение этих вод в главный поток вызывает заметное увеличение в нем содержаний тяжелых металлов, которые отмечаются вниз по течению на значительном расстоянии.

Содержание металлов в воде в полевых условиях быстро и удовлетворительно определяется при помощи дитизона, при этом должны быть приняты меры против разложения и загрязнения дитизона. Суточные колебания расхода воды, вызываемые дождями, не всегда осложняют картину заметного увеличения в содержании тяжелых металлов.

Наиболее сильные колебания в содержании металлов в воде отмечались при низком уровне в сравнительно сухой период. Первым результатом выпадения значительных дождей было разжижение просачивавшихся в почвы растворов и соответственное уменьшение в них тяжелых металлов. Наивысшие концентрации, которые отмечались после продолжительных дождей, могут быть объяснены как возможный результат усилившегося движения грунтовых вод, выносивших материал, обычно содержавшийся в подпочве, в поверхностную водную систему. Результаты анализов проб показывают, что часть тяжелых металлов, поступавших в поверхностные воды, в эту стадию могла присутствовать в виде суспензий. Такие колебания, в значительной мере зависящие от уровня воды в реках, наводят на мысль, что наибольшее

Таблица 2

Автор и характер пробы	pH	Общее содержание металлов, *мг/л*	Примечания
Хафф [1]			
а — рудничные водные системы (туннель Эльтон, Юта)			
в забое	3,1	130	Полевые определения при помощи дитизона хорошо согласуются с лабораторными анализами, показавшими, что цинк является в растворе преобладающим металлом
у устья	7,4	6	
б — потоки, дренирующие рудные районы (Колорадо)	7,3—7,5	0,6	
в — капеж и застойные воды рудника (Колорадо)	6,9—8,1	0,01—0,04	
Сергеев [2] (Алтай, СССР)			
а — потоки, дренирующие безрудный район		0,02	Аналитическая техника в деталях не описывается, тяжелые металлы извлекались при помощи реактива (дитизона?), растворенного в карбонтетрахлориде
б — потоки, дренирующие район со скрытыми рудными телами		0,11	
в — потоки, дренирующие район с рудными телами, вскрытыми горными выработками		1,29	
Вебб и Мильман (район Абакалики, Южная Нигерия)			
а — водный поток над залежью	7,0	0,06	Определялись с помощью полевого анализа дитизоном. Пробы собирались после засушливого периода
Вода источника, вытекающего из залежи	7,0	8	
Водный поток ниже залежи	7,0	0,6	
б — водный поток над залежью	7,0	0,02	Пробы собирались после сильных дождей
Вода источника, вытекающего из залежи	7,0	4	
Водный поток ниже залежи	7,0	0,2	

применение метод может иметь к концу сезона дождей, в то время, когда почвенная и поверхностная деятельность вод еще ощутительна, но в содержании металлов в воде нет заметных колебаний, которые были характерны для предыдущего периода. Влияние суточных колебаний, в том случае, если они не слишком велики, можно устранить в определенной степени при помощи отбора контрольных проб в точках, где они были взяты в предыдущие дни. В сухой период ограниченное распространение поверхностных вод и ослабление активности грунтовых вод во многих районах может серьезно затруднить систематический отбор образцов.

В Амеке опробование выполнялось в районе, где горные работы открыли руду для воздействия циркулирующих вод на небольшую глубину. Однако в Амери залежи нарушены лишь канавами и разведочными шурфами, пройденными по простиранию через определенные интервалы.

В обоих случаях в воды потоков дополнительные против нормы количества тяжелых металлов приносились постоянными, текущими из рудных залежей ручьями. Возникает вопрос — могут ли быть обнаружены невскрытые рудные тела по возрастанию концентрации тяжелых металлов в местной водной системе? Рудные тела могут служить каналами для грунтовых вод, но могут оказаться и неводопроводящими. В первом случае растворение тяжелых металлов вдоль такого канала может быть значительным и возможное поступление вод из залежи в поверхностную водную систему вызовет резкое увеличение в содержании металла в соответствующих местах этой системы. С другой стороны, тяжелые металлы залежей, которые не служат водным каналом, могут выноситься только при обычном просачивании вод, главным образом из близповерхностной окисляющейся зоны. В этом случае появление тяжелых металлов в поверхностной водной системе будет зависеть от обычных путей течения грунтовых вод и возрастание в них содержания тяжелых металлов не может сравниться с нарастанием в содержании, вызванном рудничными водами.

Некоторые пробы из источников и водоемов, ассоциирующих в районах исследования с рудными залежами, выявляют значение залежей как водопроводящих каналов, что дает возможность выполнить систематическую программу опробования поверхностных вод на содержание в них рудных металлов.

Рекомендации

Чтобы достигнуть определенного мнения относительно применимости описанного метода в свинцово-цинковом поясе Нигерии, было бы желательно выполнить полное исследование

поверхностных вод в ряде районов, благоприятных для нахождения рудных месторождений. Такие исследования оправдываются результатами этого предварительного изучения и безусловно могут быть проведены наряду с обычными поисками в качестве метода, способного дать дополнительные данные.

Опробование следует вести по двум направлениям. В первую очередь должны быть опробованы реки, дренирующие значительные районы свинцово-цинкового пояса Нигерии, для выявления в них участков, содержащих повышенные концентрации тяжелых металлов. Затем следует провести систематическое опробование вод наряду с детальными геологическими поисками, что может помочь выявлению скрытых наносами рудных тел. Особенное внимание должно уделяться постоянным источникам и водоемам, поскольку они нередко располагаются вдоль минерализованных зон.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты этого предварительного исследования указывают, что систематическое опробование тяжелых металлов в природных водах в благоприятных условиях приносит ценные данные, выявляющие распределение минерализации, и может служить важным добавлением к принятым геологическим методам поисков.

ЛИТЕРАТУРА

1. Huff L. C., A sentitive field test for heavy metals in water, *Econ. Geol.* **43**, p. 675—684 (1948).
2. Sandell E. B., Colorimetric determination of traces of metals, Inter-Science Publ. Inc., New York, 1944.
3. Сергеев Е. А., Исследование вод как средство поисков полиметаллических месторождений, *Разведка недр*, **12**, № 2, стр. 51—55 (1926).
4. Vogt T., Rosenqvist A. M., Geokjemisk og geobotanisk malmleting, VI, Bestemmelse av kobber i vannprøver fra Børosfeltet. Геохимические и ботанические поиски руд, VI — определение Cu в водах области Repoc; имеется резюме на английском языке. *K. Norske Vidensk. Selsk. Forh.*, **15**, p. 83—86 (1942).

М. М. ЭЛЬГАБАЛИ

МЕХАНИЗМ СВЯЗЫВАНИЯ ЦИНКА КОЛЛОИДНЫМИ ГЛИНАМИ И СХОДНЫМИ С НИМИ МИНЕРАЛАМИ[1]

Была изучена адсорбция цинка различными минералами с известной кристаллической структурой. Установлено, что часть цинка неспособна к обмену с уксуснокислым аммонием и эта часть считается связанной с минералом.

Предполагается, что в минералах с Al в октаэдрической координации цинк фиксирован в местах, не занятых алюминием. Этот тип фиксации сопровождается уменьшением катионной емкости адсорбции и возрастанием анионной емкости адсорбции минерала.

В минералах с Al в октаэдрической координации цинк замещает магний. Этот процесс не отражается на адсорбционных свойствах минерала.

Часть цинка, адсорбированного на поверхности (комплексная одновалентная форма), может вступать во внутренний, потенциалообразующий слой двойного электрического слоя, и в этом положении он не способен к обмену с нейтральными неорганическими солями. Магний не может полностью заместить весь цинк, поглощенный минералом.

Приведенные факты свидетельствуют о том, что почвы, содержащие глины с низкими отношениями Si/Mg, могут связывать цинк в формах, трудно доступных для растений.

Следовательно, некоторые почвы содержат значительные количества цинка, которые растения не в состоянии использовать, хотя цинк существенно важен для развития растений. Наличие соединений цинка в подобных почвах приносит мало пользы, так как цинк в этом случае находится в прочной химической связи с почвой. В данной статье проблема фиксации цинка в почвах рассматривается в свете кристаллохимии.

ТЕРМИНОЛОГИЯ

Глины и многие другие алюмосиликаты обладают свойствами ионного обмена. Если их обрабатывать раствором, содержащим соли цинка, то Zn адсорбируется и удерживается в форме, доступной для обмена. Он может быть вытеснен нейтральными солями, как, например, KCl, или нейтральным уксуснокислым аммонием.

Но не весь адсорбированный цинк может быть замещен. Часть его остается связанной в форме, не поддающейся замещению. В настоящей статье термин «фиксированный цинк» означает ту часть адсорбированного цинка, которая не освобождается при обработке нормальным раствором нейтрального уксуснокислого аммония.

---

[1] Elgabaly M. M., Mechanism of zinc fixation by colloidal clays and related minerals, *Soil Science*, **69**, No. 3, p. 167—173 (1950). Эльгабали — профессор почвоведения университета Фарука I, Александрия, Египет.

Глина при обработке этим раствором поглощает ион NH_4^+. После удаления окклюдированного уксуснокислого аммония путем промывания метиловым спиртом адсорбированный ион NH_4^+ можно определить перегонкой с MgO и последующим титрованием. Глину, поглотившую аммиак, называют NH_4-глиной, и количество NH_4^+, адсорбированное ею (миллиэквивалент NH_4 в 100 *г* воздушно-сухой глины), составляет ее обменно-катионную емкость или NH_4-емкость. Эта последняя зависит от предшествовавшей обработки глины.

Глину, обработанную солями цинка, называют Zn-глиной. Последующая обработка уксуснокислым аммонием превращает Zn-глину в NH_4-(Zn-глину), содержащую способный к обмену аммиак и фиксированный цинк.

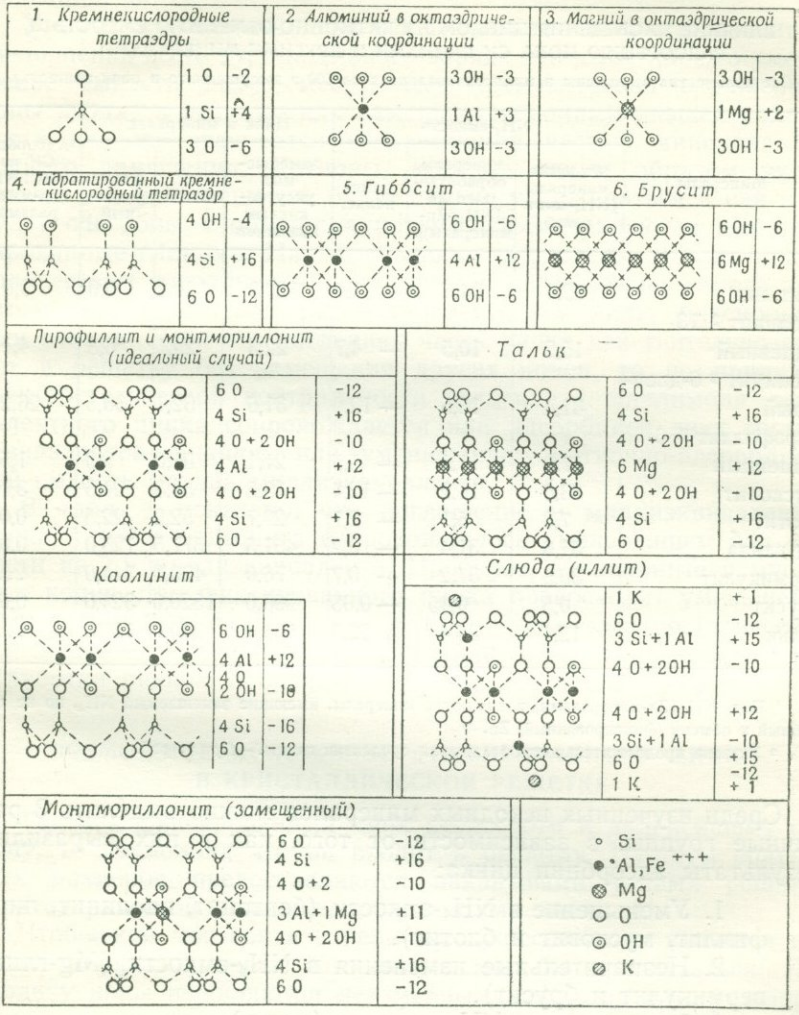
ТИПЫ ИЗУЧЕННЫХ ГЛИН И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ РАБОТ

В настоящих исследованиях были использованы бентонит Вайоминга, каолинит из рудника Мак-Нами, Южная Калифорния, глина из Гектора, Калифорния [3]; мусковит, биотит, тальк (из коллекции В. П. Келли), брусит и вермикулит (предварительно просеяны через сито в 100 меш, фиг. 1). Насыщение минералов цинком производили следующим образом: суспензию минерала нагревали на водяной бане в течение 24 час., а затем насыщали 1 н. раствором уксуснокислого цинка до полного насыщения. Избыток уксуснокислого цинка отмывали 50-процентным метиловым спиртом. Замещаемый цинк определяли выщелачиванием различных количеств насыщенных цинком минералов примерно 500 *мл* нейтрального 1 н. раствора уксуснокислого аммония. Анализ продуктов выщелачивания на содержание Zn производили полярографическим методом. Подобным же образом определяли общее содержание цинка в исследуемом минерале.

Была также изучена адсорбция иона Cl' из солянокислых растворов как аммиачными, так и аммиачно-цинковыми глинами. Кроме того, в насыщенных аммонием Mg-глинах, вермикулите, тальке и брусите было определено общее содержание магния, а в насыщенных цинком Mg-глинах, вермикулите, тальке и брусите — общее содержание магния и цинка.

ВЛИЯНИЕ ОБРАБОТКИ ЦИНКОМ НА NH_4-ЕМКОСТЬ И АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА МИНЕРАЛОВ

Ценные данные получены при сравнении NH_4-обменных емкостей в минералах, не обработанных цинком, с минералами, обработанными цинком (табл. 1).



Фиг. 1. Представление о структуре некоторых изученных минералов (по Хозеру, [4]).

В каждом случае указан положительный и отрицательный заряд.

Таблица 1

ВЛИЯНИЕ НАСЫЩЕНИЯ ЦИНКОМ НА КАТИОННО-ОБМЕННУЮ ЕМКОСТЬ И АДСОРБЦИЮ ИОНА Cl' ГЛИНАМИ И ДРУГИМИ МИНЕРАЛАМИ

Все количества выражены в миллиэквивалентах на 100 *г* высушенного в печи вещества

Минералы	NH_4-емкость			Цинк в минералах			Адсорбция Cl' из 4SHCl NH_4-(Zn-минералами)
	исходные минералы (NH_4-минералы)	минералы, обработанные Zn [NH_4-(Zn-минералы)][1]	изменение	замещаемый уксуснокислым аммонием	общий	фиксированный	
Бентонит	92,0	84,5	— 7,5	120,2	129,2	9,0	0,0
Каолинит [2] 13-дневный	15,2	10,5	— 4,7	22,3	29,1	6,8	4,1
Каолинит [2] 6-дневный	31,4	18,5	— 12,9	31,6	62,1	30,5	26,2
Пирофиллит [2] 6-дневный	17,0	11,5	— 5,5	21,1	31,0	9,9	1,5
Мусковит	33,6	16,2	— 12,4	33,8	58,3	24,5	3,1
Биотит	7,8	5,1	— 2,7	29,7	52,2	22,5	0,0
Mg-глина	31,6	31,4	— 0,2	451,5	577,5	126,0	0,0
Вермикулит	36,5	37,2	+ 0,7	76,0	420,0	344,0	...
Брусит	0,5	0,45	— 0,05	996,0	1320,0	324,0	0,0
Тальк	12,4	34,4	+ 22,0	105,4	240,0	134,6	...

[1] Под NH_4-(Zn-минералами) понимаются минералы, имеющие замещаемый NH_4, но не способный к обмену (фиксированный) Zn.

[2] Указана продолжительность осаждения суспензии глины. — *Прим. ред.*

Среди изученных исходных минералов можно выделить 3 различные группы, в зависимости от того, как в них выразились результаты адсорбции цинка:

1. Уменьшение в NH_4-емкости (бентонит, каолинит, пирофиллит, мусковит и биотит).
2. Незначительные изменения в NH_4-емкости (Mg-глина, вермикулит и брусит).
3. Увеличение в NH_4-емкости (тальк).

Исходя из теоретических соображений, всякое изменение NH_4-емкости порошка любого данного минерала является результатом изменений количества и типа положительных и отрицательных ионов, из которых построены частицы. Согласно принципу электростатической нейтральности [6], это изменение должно быть таким, чтобы сумма положительных и отрицательных валентностей, находящихся внутри и на поверхности кристалла, оставалась равной нулю. В свете этого принципа представляется

интересным изучить химические изменения, сопровождающие фиксацию цинка.

Уменьшение адсорбционной NH_4-емкости минерала зависит от уменьшения всего отрицательного заряда его решетки. Это уменьшение емкости имеет место, если положительно заряженные ионы входят в решетку или замещаются ионами низшей валентности или же становятся неотъемлемой частью минерала без ионного замещения. Катионы, которые таким образом включаются в каркас решетки, будут сильно удерживаться в ней и не будут способны к обмену, а потому рассматриваются как фиксированные глинами. На этом основании разность между общим количеством адсорбированного цинка и цинка, замещаемого ацетатом аммония, может рассматриваться как цинк, фиксированный глиной. Если эта последняя часть цинка действительно входит в решетку без замещения других ионов, то по принципу электростатической нейтральности введение 1 миллимоля двухвалентного цинка сопровождается или адсорбцией двух миллиэквивалентов анионов, или уменьшением катионно-адсорбционной емкости на два миллиэквивалента.

В табл. 1 показано, что поглощение 9 миллиэквивалентов цинка в 100 *г* бентонита сопровождалось уменьшением NH_4-емкости на 7,5 миллиэквивалента. Наоборот, в каолините и мусковите количество фиксированного цинка превосходит уменьшение NH_4-емкости. В соответствии с принципом электростатической нейтральности минералов как каолинит, так и мусковит после обработки цинком проявляют свойства анионной адсорбции.

ВОЗМОЖНОЕ ПОЛОЖЕНИЕ ФИКСИРОВАННОГО ЦИНКА В КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКЕ

Так как фиксированный цинк неспособен к дальнейшему обмену, то возможно, что он входит в решетку. Пустоты сравнимых размеров предоставляются вакантными узлами решетки в октаэдрической упаковке, отвечающими ионам Al.

Чтобы ион мог войти в решетку, существенным является наличие отверстий, через которые он мог бы продвигаться. Поскольку ионы не являются неизменными сферами, а могут в определенных пределах принимать различные очертания, то размеры отверстий не обязательно должны быть равны размерам ионов. В минералах со структурой Si-Al ионы могут проникать в решетку через отверстия, образуемые искривлением Al-октаэдров на плоскостях $a - b$. В минералах со структурой Si-Al-Si проникновение ионов через плоскости Si-O, видимо, невозможно. В подобном случае ионы легче всего проникают внутрь решетки через отверстия на нарушенной поверхности решетки.

Установлено, что количество цинка, связанного каолинитом, возрастает при измельчении этого минерала.

Таблица 2

ФИКСАЦИЯ ЦИНКА КАОЛИНИТОМ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ПРОДОЛЖИТЕЛЬНОСТИ РАСТИРАНИЯ

Все количества выражены в миллиэквивалентах на 100 г высушенного до постоянного веса каолинита

Число дней	Цинк		
	общий	замещаемый	фиксированный
0	10,2	2,8	7,4
3	29,1	15,6	13,5
5	68,2	28,4	39,8
9	94,4	49,1	45,3
12	73,1	50,8	22,3

Табл. 2 показывает изменение количества замещаемого, общего и фиксированного цинка в зависимости от времени растирания. Возрастание количеств адсорбированного и фиксированного цинка при измельчении можно объяснить вновь образованными поверхностями. Если измельчение вызывает главным образом разрушение решетки, образуется больше нарушенных поверхностей, тогда как при расщеплении отдельных пакетов образуются новые плоскости 001. В обоих случаях цинк будет находить себе путь через эти вновь образованные поверхности. Следует отметить, что осадок каолинита после 12-дневного измельчения имел меньшую емкость поглощения цинка, чем тот же осадок после 9-дневного растения. Это явление может быть вызвано разрушением структуры решетки.

АДСОРБЦИЯ ЦИНКА КАК КОМПЛЕКСНОГО ИОНА

Было установлено, что цинк частично адсорбируется как одновалентный комплексный ион и становится при этом частью внутреннего, двойного электрического слоя. Этот тип адсорбции цинка более подробно изучен для бентонитовых глин [1]. Дальнейшие исследования этого типа адсорбции цинка на примере других минералов, повидимому, подтверждают результаты, полученные для бентонита. Из табл. 1 видно, что для всех изученных минералов количество цинка, освобождаемое уксуснокислым аммонием, превышает количество адсорбированных ионов NH_4^+. Это является следствием высвобождения некоторого количества

одновалентных ионов цинка. Оказывается, что способность избирательной адсорбции одновалентных ионов цинка у минералов сильно варьирует, а отсюда изменяются и относительные количества цинка, связанного во внутреннем слое. Полученные результаты свидетельствуют о большей емкости каолинита при адсорбции одновалентного цинка, чем у бентонита [2].

ЗАМЕЩЕНИЕ МАГНИЯ ЦИНКОМ В КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ РЕШЕТКАХ

Из табл. 1 видно, что Mg-глины, вермикулит и брусит не изменяют NH_4-емкость в результате обработки их цинком и что NH_4-(Zn-минералы) не обладают свойством анионной адсорбции. Они, однако, должны содержать фиксированный цинк в значительном избытке по сравнению с первоначальной емкостью уксуснокислого аммония.

Эти факты позволяют говорить о том, что цинк может замещать ионы равной валентности, причем устойчивая структура получается в том случае, если ион, замещаемый цинком, имеет близкий ионный радиус. Тот факт, что эти минералы содержат Mg, который, согласно Гольдшмидту, имеет почти такой же, как у цинка, ионный радиус (Mg = 0,78 Å, Zn = 0,83 Å), дает нам право предположить, что цинк может занимать место магния в кристаллической решетке. Если это действительно так, то адсорбция цинка в этих минералах должна сопровождаться эквивалентным уменьшением содержания магния. Это приблизительно тот случай, который наблюдается для Mg-глины и талька, как это показано в табл. 3, иллюстрирующей содержание Mg и Zn в минералах, насыщенных NH_4 и Zn.

Таблица 3

ВЛИЯНИЕ НАСЫЩЕНИЯ ЦИНКОМ НА СОДЕРЖАНИЕ МАГНИЯ И ЦИНКА В ИЗМЕЛЬЧЕННЫХ И ОСАЖДЕННЫХ ОБРАЗЦАХ МИНЕРАЛОВ

Все количества выражены в миллиэквивалентах на 100 *г* высушенного до постоянного веса минерала

Минерал	Цинк		Содержания магния			Общий цинк [1]
	замещаемый уксуснокислым аммонием	замещаемый уксуснокислым барием	NH_4-минералы	Zn-минералы	разность	
Mg-глина	451,5	75,5	1 522,0	966,0	556,0	577,5
Вермикулит	76,0	76,0	1 350,0	996,0	354,0	420,0
Тальк	105,4	36,8	1 515,0	1 269,0	246,0	240,0
Брусит	996,3	5,0	3 450,0	689,0	2 761,0	1 320,0

[1] На основании анализа сплавлением.

В брусите количество фиксированного цинка не эквивалентно количеству вынесенного магния. Эту разность можно объяснить частичным растворением брусита в водном растворе уксуснокислого цинка.

Механизм замещения можно представить себе следующим образом: при измельчении происходит раскалывание в тех местах, где силы связи слабее всего. В минералах со структурой Si-Al-Si этими местами являются плоскости, где действуют силы Ван-дер-Ваальса. В минералах с Mg в октаэдрическом положении силы связи между Mg и O или ионом OH относительно слабы ($^1/_3$ единицы), и кристаллическая решетка может быть разорвана горизонтально, через октаэдрическую плоскость. В результате многочисленные ионы Mg попадают на поверхность раскола. Именно эти ионы Mg и замещаются цинком в процессе адсорбции цинка. Тот факт, что уксуснокислый аммоний замещает большие количества цинка, чем уксуснокислый барий, видимо, обусловлен явлением растворимости. Подобное же объяснение явления выщелачивания Mg из талька уксуснокислым аммонием без соблюдения эквивалентной адсорбции NH_4^+ было дано Келли и Дженни [5].

ЗАМЕЩЕНИЕ ФИКСИРОВАННОГО ЦИНКА МАГНИЕМ

После того как было обнаружено явление замещения магния цинком в минералах, содержащих магний в октаэдрической упаковке, был произведен опыт с целью выяснить, можно ли снова заместить фиксированный цинк на магний.

Таблица 4

ЗАМЕЩЕНИЕ СВЯЗАННОГО ЦИНКА $MgCl_2$

Все количества выражены в миллиэквивалентах на 100 *г* высушенного до постоянного веса материала

Минералы	Содержание цинка		Содержание магния	
	до обработки	после обработки	до обработки	после обработки
Mg-глина	577,0	300,0	966,0	1 250,0
Тальк	240,0	185,0	1 269,0	1 450,0
Брусит	1 320,0	1 285,0	689,0	740,0

К 3 *г* пробы Zn-замещенного талька, Mg-глины и брусита было добавлено по 3 *г* $MgCl_2$; смеси помещали в платиновую посуду, смачивали и нагревали в муфеле до 400° в течение 6 час. Брусит нагревали только до 125°. Затем пробы минералов обрабатывали 1 н. раствором $MgCl_2$ до отрицательной реакции на цинк в фильтрате. Избыток $MgCl_2$ затем отмывали 95-процент-

ным метиловым спиртом. Zn и Mg были определены как в фильтрате, так и в обработанных минералах. Результаты опытов приведены в табл. 4.

Очевидно, что поглощенный глинистыми минералами цинк не может быть полностью замещен магнием. Другими словами, в условиях обработки, использованных в данном опыте, реакция не является полностью обратимой.

АГРОТЕХНИЧЕСКОЕ ЗНАЧЕНИЕ ПРОБЛЕМЫ

В литературе часто упоминается, что потребление микроэлементов растениями сильно зависит от pH среды. Часто симптомы недостатка этих элементов приписывались большим величинам pH, которые вызывают осаждение ионов в формах, трудно усвояемых растениями. Хотя такое объяснение во многих случаях справедливо, настоящая работа предлагает дополнительные возможности для объяснения этого явления. Факт замещения магния цинком в минералах с октаэдрической координацией делает последний менее доступным для растений. Поэтому небольшие добавки цинка к подобным почвам слабо воздействуют или совсем не воздействуют на усвоение их растениями. Следует ожидать, что в близких условиях поведение марганца и меди подобно поведению цинка. Однако доказательство этого положения можно получить только путем постановки дальнейших опытов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Elgabaly M. M., Jenny H., Cation and anion interchange with zinc montmorillonite clays, *Journ. Phys. Chem.*, **47**, p. 399—408 (1943).
2. Elgabaly M. M., Mechanism of zinc adsorption and fixation by certain clay and other minerals. Ph. D. Thesis, Univ. of Calif., Berkeley, 1943.
3. Foshag W. F., Wooford A. C., Bentonitic magnesium clay from California, *Am. Min.*, **21**, p. 238—244 (1930).
4. Hauser E. A., Colloid chemistry in ceramics, *Journ. Am. Ceramic Soc.*, **24**, p. 179—187 (1941).
5. Kelley W. P., Jenny H., The relation of crystal structure to base exchange and its bearing on base-exange capacities in soils, *Soil Science*, **41**, p. 367—382 (1936).
6. Paulin G. L., Nature of the chemical bond and the structure of mo'ecules and crystals, Cornell Univ. Press, Ithaca, N. Y., 1940.

У. Х. ГРОСС

РАДИОАКТИВНОСТЬ КАК УКАЗАТЕЛЬ РУДЫ [1]

Один из принципов поисков состоит в оконтуривании детальными исследованиями относительно небольших, но благоприятных для рудных проявлений участков. В результате проведенных исследований руду часто находят как на контактах, так и вокруг контактов интрузивов. Метод, о котором идет речь в настоящей работе, предлагается для локализации участков поисков руд вокруг интрузивов различных размеров (от небольших штоков до батолитов). Метод основан на наличии в изверженной породе обширных площадей с радиоактивностью, превышающей нормальную, поблизости от рудных структур. Было исследовано девять интрузивов. Аномальные площади с повышенной радиоактивностью были выявлены в интрузивах по соседству с ассоциированными рудными телами, тогда как в двух безрудных интрузивах подобной радиоактивности обнаружено не было.

Предполагается, что заметная взаимосвязь радиоактивности и руды существуют вне зависимости от того, образовалась ли изверженная порода из остывшей магмы или из нагретых перекристаллизованных осадочных пород, были ли генетически связаны рудные растворы с породой на существующей поверхности эрозии, или они оказались привнесенными из неизвестных источников с несколько большей глубины.

ВВЕДЕНИЕ

Приемы поисков, описанные в настоящей статье, основываются на результатах пятилетней работы, проводившейся Торонтским университетом. Необходимо отметить, что эти приемы не предлагаются в качестве своего рода поисковой панацеи; они должны скорее использоваться как рекомендации общего характера, как указания, которые могут быть применимы в практике полевых работ в сочетании с доступными геологическими данными. Этот метод представляет развитие приемов, описанных в более ранних работах Ингхема и Кивила [11], Слека [20] и других исследователей, которые изучали распределение радиоактивности в четырех гранитных батолитах, расположенных в провинциях Онтарио и Квебек. Работы эти проводились главным образом для определения количества образующегося радиогенного тепла.

---

[1] Gross W. H., Radioactivity as a guide to ore, *Econ. Geol.*, **47**, No. 7, p. 722—742 (1952).

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СООБРАЖЕНИЯ

Принимается, что изучение распределения радиоактивности в штоках и батолитах может дать полезные указания для поисков руд. Однако прежде чем описать метод и результаты полевых работ необходимо разобрать основные положения, на которых основан метод, с тем чтобы читатель смог оценить его в свете собственных геологических представлений. Тем, кто не интересуется теоретическими основами этого метода, можно обратиться непосредственно к разделу «Опробование».

1. *Позднее растворы, которые включают пегматитовую и гидротермальную стадии во время кристаллизации кислой магмы, относительно богаты радиоактивными элементами.*

Справедливость этого положения подтверждается следующими данными:

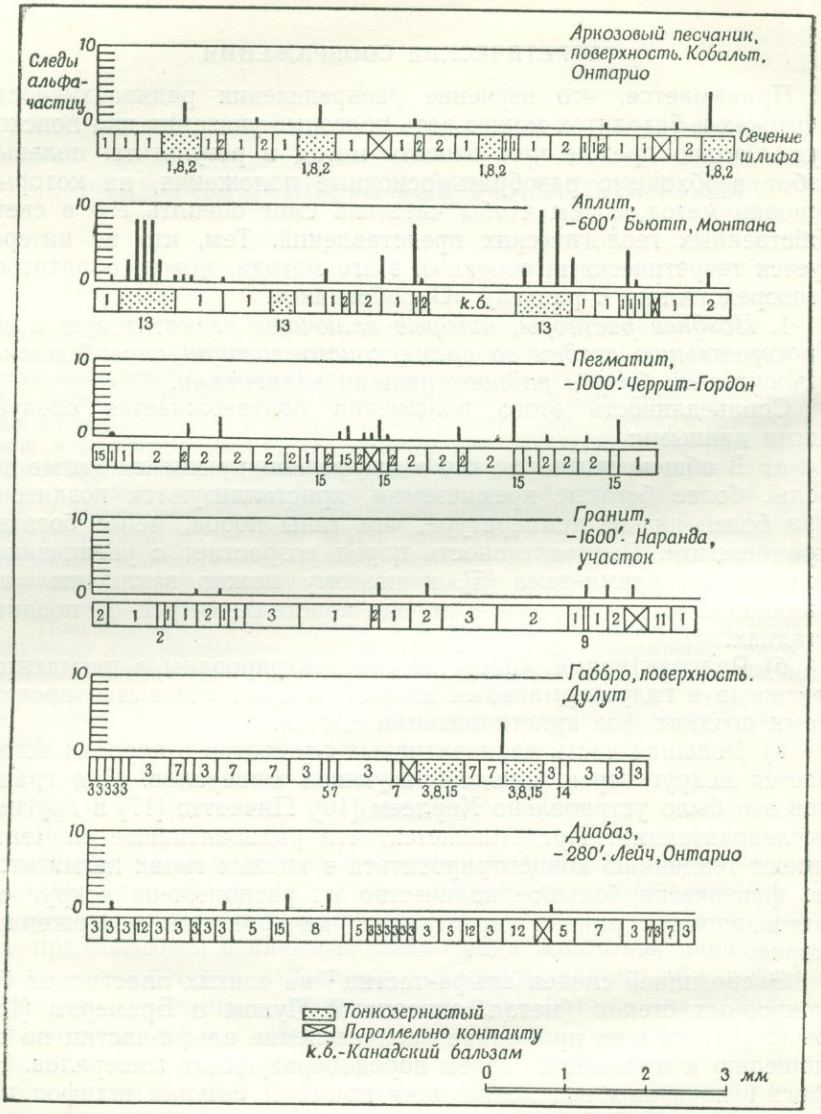
а) В общем считается, что в дифференцирующейся магме породы, более богатые кремнеземом, кристаллизуются позднее и при более низкой температуре, чем типы пород, менее богатых кремнеземом. Радиоактивность пород возрастает с увеличением содержания кремнезема [5], и поэтому можно заключить, что радиоактивные минералы в породе кристаллизуются на поздних стадиях.

б) Радиоактивные минералы сконцентрированы в пегматитах и иногда в гидротермальных жилах, которые считаются продуктами поздних фаз кристаллизации магмы.

в) Большая часть радиоактивных элементов в породах встречается вокруг зерен породообразующих минералов. Для гранитов это было установлено Харлеем [10], Пиччотто [17] и другими исследователями. Представляется, что радиоактивные элементы имеют тенденцию концентрироваться в кислых типах пегматитов, но фактически большое количество их расположено вокруг образовавшихся ранних кристаллов материнских изверженных пород.

Экспозицией следов альфа-частиц [1] на тонких пластинках без покровных стекол (метод, описанный Пулом и Бремером [18]) было установлено примерное распределение альфа-частиц по отношению к положению зерен породообразующих минералов. На фиг. 1 показаны взятые наудачу примеры сечений шлифов под микроскопом при сильном увеличении, доведенные до нужного масштаба и соответствующие положениям альфа-активностей, взятых из фотографических пластинок. Где это было возможно, образцы для шлифов отбирались ниже возможного разрушительного воздействия супергенных растворов. Положения границ

[1] Пластинки Кодак Nuclear Track тип NTA, толщина эмульсии 50 микрон, время экспозиции 60 дней.



Фиг. 1. Отношение альфа-излучения к зернам минералов. Экспозиция фотопластинки 60 дней.

1 — кварц; *2* — ортоклаз; *3* — плагиоклаз; *4* — мусковит; *5* — биотит; *6* — амфибол; *7* — пироксен; *8* — оливин; *9* — циркон; *10* — апатит; *11* — сфен; *12* — хлорит; *13* — серицит; *14* — неопределенный; *15* — сульфид.

зерен и следов альфа-частиц изображены лишь до ближайшей границы в 0,1 *мм*. Зерна минералов в большинстве своем имеют в поперечнике несколько десятых долей миллиметра, поэтому работу можно считать достаточно точной для того, чтобы показать, что значительное количество радиоактивных элементов находится за пределами границ ранних минералов. Это явление наблюдается в породах, состав которых колеблется от диабазов до гранит-аплитов. Локализация следов альфа-частиц в промежутках между кристаллами подтверждает предположение, что радиоактивные минералы кристаллизуются на последних стадиях.

Сечения типов пород, показанных на фиг. 1, грубо количественны, и из фигуры можно видеть, что радиоактивность, изображенная в виде альфа-активности, для равных расстояний сечений возрастает от основных до более кислых типов пород.

На фиг. 1 также показан пример распределения радиоактивности в аркозовом песчанике. Как можно было ожидать, в осадочных среднезернистых породах основная масса радиоактивных элементов находится в тонкозернистом материале вокруг обломков зерен.

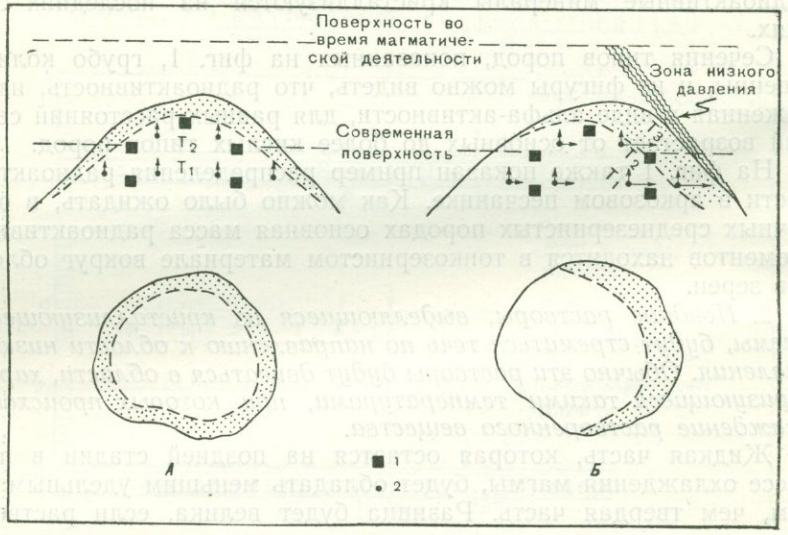
2. *Поздние растворы, выделяющиеся из кристаллизующейся магмы, будут стремиться течь по направлению к области низкого давления. Обычно эти растворы будут двигаться в области, характеризующиеся такими температурами, при которых происходит осаждение растворенного вещества.*

Жидкая часть, которая остается на поздней стадии в процессе охлаждения магмы, будет обладать меньшим удельным весом, чем твердая часть. Разница будет велика, если растворы будут содержать много воды и других летучих компонентов. Вследствие значительной разницы жидкости будет свойственна тенденция двигаться вертикально вверх через еще не раскристаллизовавшуюся массу. При движении вверх жидкость окажется в зоне с более низкотемпературными условиями, при этом начнут выпадать находящиеся в растворе вещества.

Если магма внедрилась на глубине и не имеет сообщения с поверхностью, поздние продукты будут стремиться сконцентрироваться в верхней части и по бокам интрузива, как это показано на фиг. 2, *А*.

На стадии охлаждения давление в магме высокое. Если по соседству с интрузивом находятся области низкого давления, подобные сбросам или трещинам, тогда поздние растворы будут стремиться течь в направлении этих областей низкого давления. Здесь опять растворы будут двигаться в область пониженных температур, так что может быть выпадение растворенных веществ (фиг. 2, *Б*). Без сомнения, между этими двумя идеализированными случаями имеются переходы.

Если интрузив обнажен эрозией, то некоторое представление о направлении течения поздних растворов в магме может быть получено при изучении поверхности интрузива, потому что на направление течения могут указывать участки концентрации поздних продуктов кристаллизации. Если радиоактивные минералы кристаллизуются на поздней стадии, то направления течений растворов в магме будут отмечены распространением участков с повышенной радиоактивностью.



Фиг. 2. Разрез и план интрузива на современном эрозионном горизонте (разъяснение см. в тексте)

1 — ранние кристаллы; *2* — поздняя жидкость.

Вследствие того, что радиоактивность в основном локализована вокруг обломков зерен, ранние растворы из перекристаллизующихся осадков обладали, вероятно, относительно повышенной радиоактивностью, так что миграция этих растворов в зоны низкой температуры и давления может также быть установлена радиоактивными аномалиями.

3. *Поздние растворы, которые являются относительно высоко радиоактивными, могут быть рудоносными или безрудными, но обычно они будут двигаться по тем же структурным каналам, что и рудные растворы.*

Общепринятая теория рудообразования утверждает, что рудные минералы концентрируются из так называемых гидротермальных растворов в позднюю стадию охлаждения внедрившейся

из глубины магмы. Эти растворы обычно текут по структурным каналам, где руда отлагается при уменьшении температуры.

Руды обычно значительно менее радиоактивны, а соответствующие пегматиты, в общем, гораздо более радиоактивны, чем изверженные породы, из которых происходят те и другие. Примеры относительного различия в радиоактивности этих типов пород показаны в табл. 1.

Таблица 1

Район	Интрузивы	Руда	Пегматиты
Поркьюпайн, Онтарио	Порфиры озера Перл 1,4/63 [1]	Мак-Интайр 0,8/5	—
Озеро Лардер, Онтарио	Сиенит 2,8/23	Омега 0,7/5	5,2/5
Озеро Ред, Онтарио	Гранодиорит 2,6/60	Орлак 1,4/7 Кохинур 0,11/6	3,9/10
Атабаска	Шток Атона 5,1/28	Атона 0,8/5	16,8/10
Район Кенора	Кварцевый монцонит 1,7/23	—	6,8/10

[1] 1,4/63=1,4 $\alpha/см^2/час$. Среднее из 63 отдельных проб, взятых произвольно.

Хотя во взглядах на соотношения пегматитовых и гидротермальных растворов нет единодушия, все же существует то преобладающее мнение, что эти два раствора составляют части единого процесса на поздней стадии охлаждения магмы. Поэтому движение и концентрация одного раствора находит отражение в общем движении и концентрации другого. В случае если гидротермальные растворы втянуты в структурные каналы, где отлагается руда, направление их движения будет обозначено направлением движения пегматитовых растворов, которые, в свою очередь, могут быть выявлены повышением радиоактивности интрузивных масс на участках течения растворов. Между местами локализации руды и участками с повышенной радиоактивностью в интрузиве возможно некоторое несоответствие, вызванное различиями в вязкости и, вероятно, во времени возникновения пегматитовой и гидротермальной фаз.

К сожалению, существуют осложнения в этой несколько упрощенной концепции рудообразования. Некоторые руды имеют более сложный генезис. Например, золотые руды во многих округах обычно являются результатом, по крайней мере, двух легко разделяемых этапов минерализации. Уайт [24] утверждает на основании изучения золотых руд в 37 округах Северной Америки,

что золото отлагается на поздней стадии формирования жил при относительно низкой температуре.

Была сделана попытка определить средние температуры формирования рудных тел для отдельных этапов минерализации по пробам из 108 золото-пирито-кварцевых жил в различных районах северо-западной части Онтарио и восточной части Манитобы. Использовались также методы определения температуры образования минералов по растрескиванию кварца и по пиритному геотермометру, предложенные Смитом (19, 21); результаты определений приведены в табл. 2.

Таблица 2

Округ	Число опробованных жил	Растрескивание кварца, °С		Пиритный геотермометр, °С	
		низкая	высокая	низкая	высокая
Кенора, Онтарио	19	85—175	305—330	140—225	430—500
Озеро Ред, Онтарио	25	75—130	295—400	155—235	440—525
Озеро Райс, Манитоба	11	85—136	285—425	195—230	400—470
Смешанные	53	85—174	245—400	160—240	380—605

Однако скептики считают, что температурные значения, полученные Смитом этими методами, подвержены ошибкам. Тем не менее результаты, полученные Смитом, подтверждают наблюдения под микроскопом, охватывающие два этапа минерализации, и указывают, что одна рудная генерация формировалась при относительно высокой температуре (свыше 380°), в то время как другая (золотоносная) образовалась при относительно низкой температуре (140—240°).

Первая, высокотемпературная генерация могла образоваться при прямой миграции от некоторой близнаходящейся магмы. Однако возникает вопрос о генезисе позднего, низкотемпературного золотоносного этапа минерализации. В этом случае прибегают к помощи некоторого неизвестного источника оруденения, располагающегося на большой глубине (хотя обычно более вероятна генетическая связь с ближайшим интрузивом). Если это мнение справедливо, то связь между поздними растворами, мигрирующими из магмы (которую мы можем проследить по фактической концентрации повышенной радиоактивности пегматитовой стадии), и еще более поздними золотоносными растворами, приходящими из глубины, будет слабой.

С другой стороны, продукты этих двух этапов минерализации обычно встречаются вместе, по крайней мере в случае золотых руд, что явно свидетельствует о влиянии единого структурного

контроля на ход обеих стадий минерализации. Обычно наблюдается, что большинство рудоносных структур (складки, сбросы и близкие им трещины) характеризуется дорудными, рудными и пострудными движениями. В период активности магмы и орогении эти структуры также являются живыми и активными.

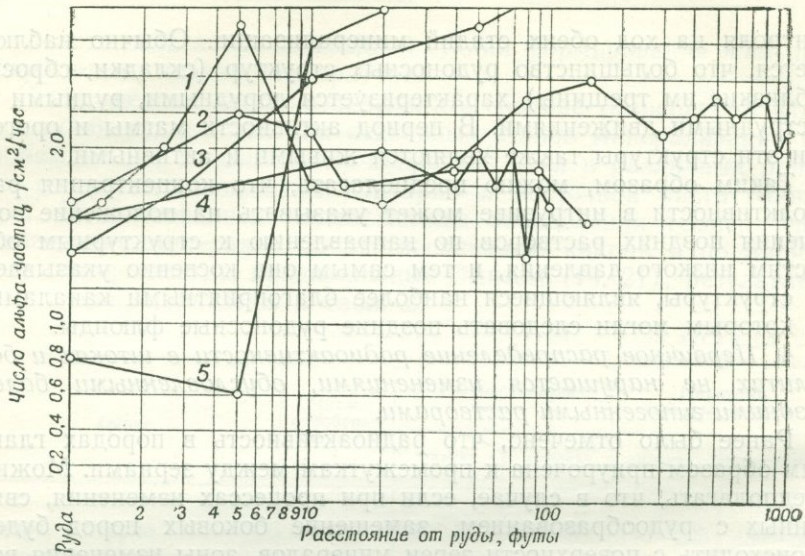
Таким образом, можно предполагать, что концентрация радиоактивности в интрузиве может указывать на положение зон течения поздних растворов по направлению к структурным областям низкого давления, и тем самым она косвенно указывает на структуры, являющиеся наиболее благоприятными каналами, по которым могли следовать поздние рудоносные флюиды.

4. *Первичное распределение радиоактивности в штоках и батолитах не нарушается изменениями, обусловленными более поздними гипогенными растворами.*

Ранее было отмечено, что радиоактивность в породах главным образом приурочена к промежуткам между зернами. Можно предполагать, что в случае, если при процессах изменения, связанных с рудообразованием, замещение боковых пород будет происходить с поверхности зерен минералов, зоны изменения вокруг рудных тел окажутся менее радиоактивными, чем аналогичные неизмененные породы, поскольку руды обычно обладают низкой радиоактивностью.

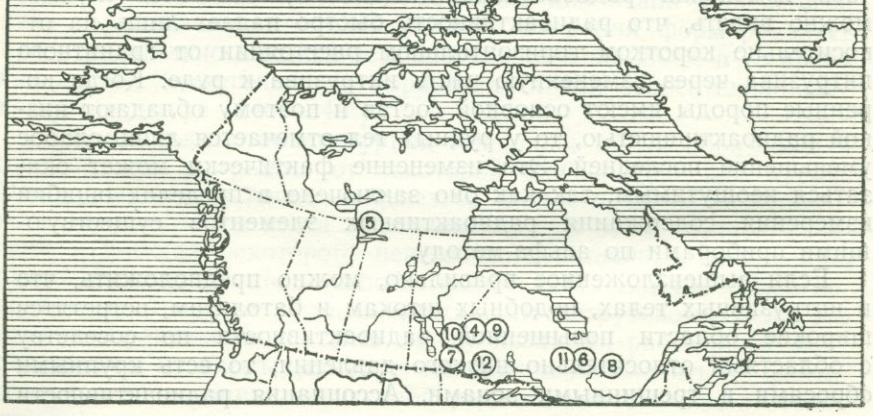
Чтобы определить, так ли широко распространено перераспределение радиоактивности вокруг рудных тел, как это можно было бы предположить, исходя из концепции о тесной связи между повышенной радиоактивностью и рудой, в поле было изучено 6 случаев изменения радиоактивности (фиг. 3). Во всех случаях можно видеть, что радиоактивность быстро падает лишь на относительно коротком горизонтальном расстоянии от гранитного интрузива через измененную часть интрузива к руде. Когда коренные породы имеют основной состав и поэтому обладают низкой радиоактивностью, то у рудных тел отмечается лишь слабое уменьшение последней. Это изменение фактически может оказаться неощутимым, так как оно заключено в пределах ошибки измерения содержания радиоактивных элементов существующими приборами по альфа-методу.

Если вышеизложенное правильно, можно предположить, что в интрузивных телах, подобных штокам и батолитам, встретятся широкие области повышенной радиоактивности по соседству с областями относительно низкого давления, то есть крупными сбросами и трещинными зонами. Ассоциация радиоактивности в интрузивных породах с радиоактивностью в крупных структурах будет наблюдаться как в том случае, когда так называемые изверженные тела и руда образованы из охлаждающейся магмы, так и в случае образования их из нагретых и перекристаллизованных осадочных пород. Наконец, структуры, которые



Фиг. 3А. Кривые радиоактивности изученных интрузивов.

1 — Сёдбери, руда в норите, область Норанда, Квебек; *2* — Амузет, 1000 футов, руда в андезите, озеро Ред, Онтарио; *3* — Орлак, 150 футов, руда в гранодиорите; *4* — Негус, 1375 футов, руда в андезите, Йеллонайф, Северо-западные провинции; *5* — Мак-Кензи, 1050 футов, руда в граните, озеро Ред, Онтарио.



Фиг. 3Б. Карта местонахождения изученных интрузивов.

4 — шток Дом, озеро Ред, Онтарио; *5* — шток Атона, Голдфилдс, Саскачеван; *6* — порфир озера Перл, рудник Мак-Интар, Манитоба; *7* — шток озера Фалкон; *8* — озеро Ладэ, Онтарио; *9* — шток Мак-Кензи, озеро Ред, Онтарио; *10* — озеро Райс, Манитоба; *11* — Тернбелл, Онтарио; *12* — озеро Игл, Онтарио.

фиксируются по областям повышенной радиоактивности, могут действовать как рудопроводящие пути или могут служить местом для отложения самой руды. Отсюда следует, что зоны повышенной радиоактивности в интрузивоподобных массах будут встречаться поблизости от связанных с ними рудных тел, которые контролируются крупными структурными элементами.

Чтобы проверить сделанные заключения, было исследовано распределение радиоактивности для 9 интрузивов. Некоторые интрузивы были также подвергнуты опробованию и анализу на содержание в них циркония, кремнезема и тяжелых металлов. Цирконий был определен в связи с тесной ассоциацией минерала циркона с радиоактивными элементами [17], вследствие чего следует ожидать совпадения в распределении этих двух составных частей. Кроме того, хотя циркон редко встречается в гидротермальных месторождениях, он обычен в пегматитах, а это означает, что при остывании магматического расплава он кристаллизуется на поздней стадии и поэтому может мигрировать в области низкого давления вместе с другими продуктами поздних стадий кристаллизации магмы. Кремнезем и тяжелые металлы (Cu, Pb, Zn и т. д.) были также определены в некоторых интрузивах, так как они рассматриваются как важные составные части в пегматитовой и в гидротермальной фазах магматической деятельности или в одной из них.

ОПРОБОВАНИЕ

Умеренно свежие и неизмененные образцы пород отбирались статистически из выходов, распространенных на поверхности интрузива. Каждая проба, не считая проб, взятых на руднике Мак-Интайр (представленных кернами размером 7,5×2,2 *см*, отобранными из подземных скважин), была составлена из нескольких осколков породы, произвольно взятых с поверхности выхода. Подобные пробы считаются более представительными, чем единичный образец породы. Места взятия анализированных проб показаны на фигурах.

Анализ. Для определения в пробах относительных количеств радиоактивных элементов рядов урана, тория и актиния был использован альфа-метод. Альфа-подсчеты позволяют избежать ошибки из-за воздействия, обусловленного изменениями концентрации таких радиоактивных изотопов, как K^{40} (излучает только бета- и гамма-лучи), который не может поздно кристаллизоваться из магмы.

При исследовании проб на их альфа-активность применялись три различных метода. Первый — метод ионизационной камеры с фотографической системой записи [11, 12]; второй — фотогра-

Таблица 3

Фигуры	Наименование	Местонахождение	Состав	Средняя площадь (кв. мили)	Положение рудных месторождений	Что анализировалось
4А — 4Д	Шток Дом	Озеро Ред, Онтарио	Гранодиорит	15	Руда вокруг восточного контакта	Радиоактивность, Zr, SiO_2, тяжелые металлы
5	Шток Атона	Голдфилдс, Саскачеван	Гранит варьирующего состава	1/2	Руда в центральной части штока	Радиоактивность
6	Шток озера Перл	Рудник Мак-Интайр, Онтарио	Кварцево-полевошпатовый порфир	0,2	Руда на северо-западной границе	»
7	Шток озера Фалькон	Северо-восточная Манитоба	Порода дифференцирована от основной до кислой	3	Руда в центральной части штока	»
8	Озеро Ладэ	Область Киркленд, озеро Ладэ, Онтарио	Сиенит	0,5	Руда на северной и юго-западной границах	»
9	Шток Голд-Игл	Озеро Ред, Онтарио	Гранодиорит	1,0	Руда на восточных границах	»
10	Батолит озера Райс	Восточная Манитоба	Кварцевый диорит	Крупный массив. Исследован участок 6 кв. миль	То же	»
11	Шток Тарнбелл	Тернбелл, Онтарио	Гранит	0,5	Руда отсутствует	»
12	Шток озера Игл	Область озера Игл, Онтарио	Гранит	8	» »	»

фический количественный метод, использованный Даниельсом [4]. Эти методы очень трудоемки. Для упрощения и ускорения работы был применен третий метод, который состоял в подсчете альфа-импульсов посредством механизма для автоматической записи. Счетчик имеет эффективную площадь для подсчета размером в 67 *см*^{2} и дает возможность при испытании проб в течение часа производить измерения с точностью до 15%.

Были также использованы химические анализы для определения содержания кремнезема, спектральные анализы для определения содержания циркония и колориметрический метод с применением дитизона для определения содержания количества тяжелых металлов.

Полевые исследования. Карта на фиг. 3*Б* показывает место нахождения изученных интрузивов, а в табл. 3 приведены важнейшие данные о каждом интрузиве.

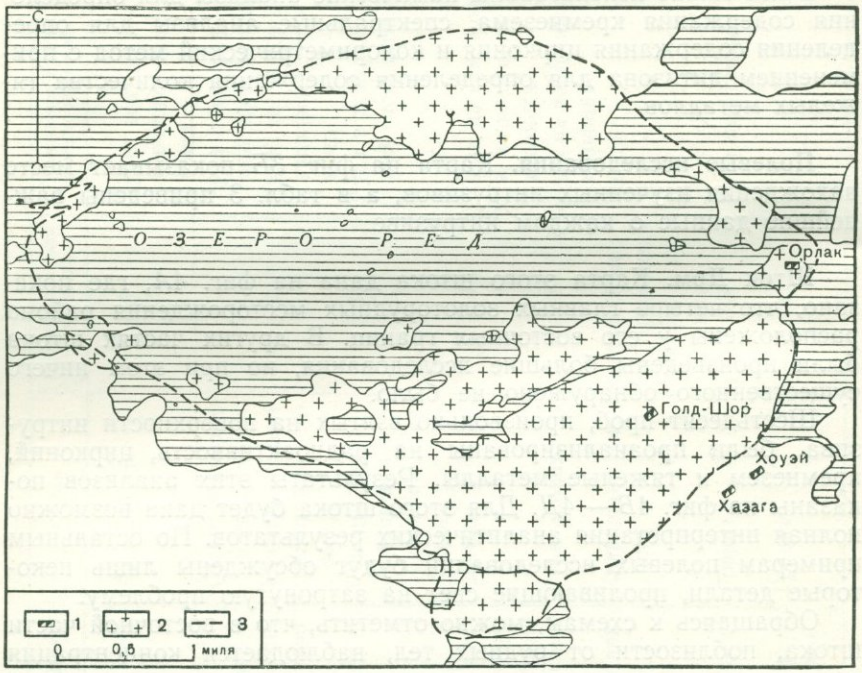
Шток Дом. Карта этого штока дана на фиг. 4*А*, где показано, что четыре главных золоторудных месторождения района расположены у его восточных границ. В других частях штока были произведены большие исследования, но при этом ничего существенного обнаружено не было.

Шестьдесят проб, произвольно взятых на поверхности интрузива, были проанализированы на радиоактивность, цирконий, кремнезем и тяжелые металлы. Результаты этих анализов показаны на фиг. 4*Б* — 4*Д*. Для этого штока будет дана возможно полная интерпретация аналитических результатов. По остальным примерам полевых исследований будут обсуждены лишь некоторые детали, проливающие свет на затронутую проблему.

Обращаясь к схемам, можно отметить, что в восточной части штока, поблизости от рудных тел, наблюдается концентрация радиоактивных элементов, циркония, кремнезема и тяжелых металлов. Такие концентрации могут явиться следствием движения поздних минерализационных растворов. Но в таком случае возникает вопрос, какова была причина такого движения? Многие местные геологи утверждают, что близ восточных границ этого штока расположена большая зона разлома. Никаких определенных доказательств подобного разлома нет, потому что этот участок покрыт водами озера Ред. Однако крупное нарушение, известное как сброс Ист-Бай, находится недалеко к северо-востоку, и если продолжить этот сброс к юго-западу под озеро, то он пройдет близ восточной границы интрузива [8]. Следует здесь подчеркнуть, что концентрация поздних продуктов кристаллизации магмы в штоке может иметь только косвенное отношение к руде. Хорвуд [8] показал, что для руд области озера Ред намечаются два этапа минерализации, которые подтверждаются раз-

личными температурами образования рудообразующих минералов (табл. 2). Однако оба рудоносных раствора, высоко- и низкотемпературные (ранние и поздние), как полагают, контролировались сбросовой структурой Ист-Бай или сопряженными с ней структурами.

Необходимо сказать, что положение кровли интрузива на глубине может оказывать значительное влияние на распределение

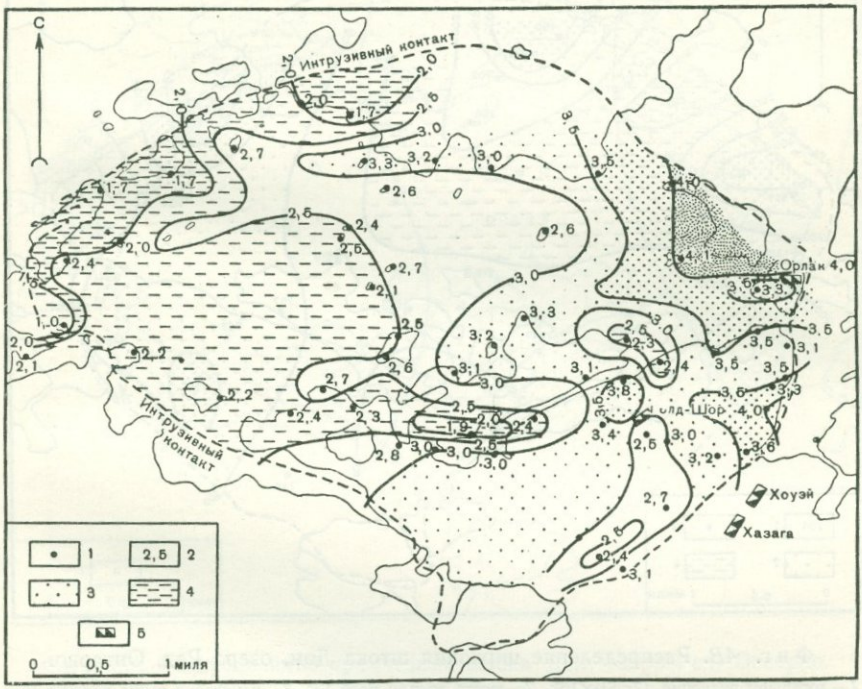


Фиг. 4А. Связь крупных рудных месторождений со штоком Дом, озеро Ред, Онтарио.

1 — шахта; *2* — гранат; *3* — приблизительные границы штока Дом.

поздних составных частей магматической деятельности. Например, можно предполагать, что поздние флюидные продукты поднимались к висячему боку. В таком случае изменения в составе штока Дом могут контролироваться скорее глубиной погружения интрузива, чем структурой, как это и было указано выше. Погружение штока Дом, как полагают, произошло к западу [8]. Возможно, погружение это невелико, но если оно действительно существует, то теоретически вышеуказанные концентрации должны располагаться скорее в западной, чем в восточной части штока. Тем не менее следует иметь в виду, что единственной движущей силой для поздних продуктов магмы в сторону висячего

бока штока является разница в удельном весе твердой и жидкой фаз. Если разница в удельном весе мала, тогда миграция растворов будет слабой. С другой стороны, если вблизи существует крупная структура, то возникнет такая значительная разница в давлении между областью магмы и участком структуры, что поздние растворы с большой скоростью будут выведены из охла-



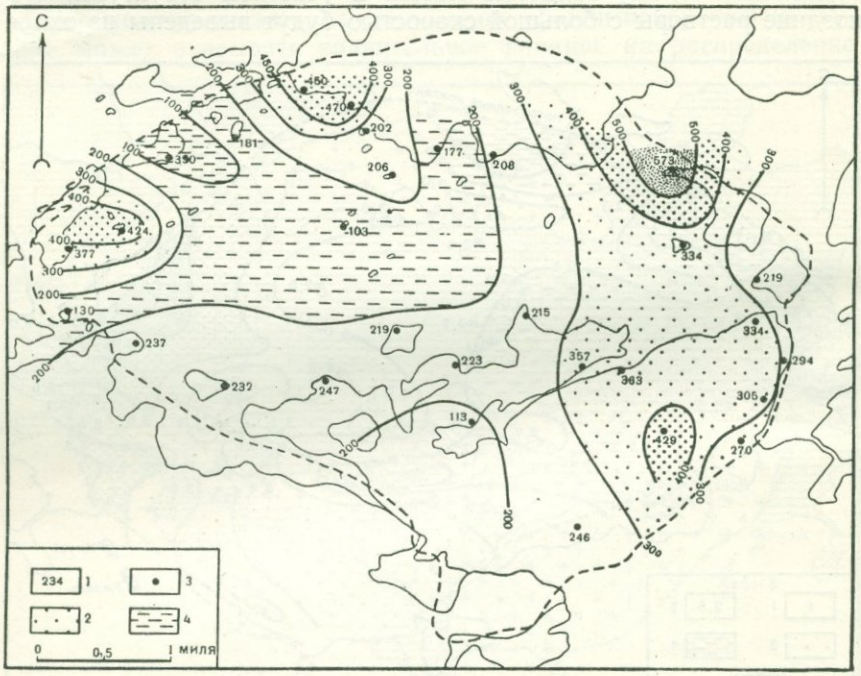
Фиг. 4*Б*. Распределение радиоактивности штока Дом, озеро Ред, Онтарио.

1 — место взятия проб; *2* — $\alpha/см^2/час$; *3* — показания выше нормальных; *4* — показания ниже нормальных; *5* — шахта.

ждающегося интрузива. Это может явиться крупным противодействием какой бы то ни было миграции растворов к висячему боку, происходящей из-за разницы в удельном весе.

Коренными породами вокруг штока Дом являются главным образом основные лавы. Весьма вероятно, что в западной части интрузива была более интенсивная ассимиляция лавы, чем в восточной части, что могло быть причиной различий в составе пород штока, отмеченном нами. Такого рода явление могло иметь место, особенно в том случае, если шток будет погружаться к западу так, что при этом блоки лавы могут свободно откалываться от висячего бока и погружаться в интрузив на этом

участке, поскольку они имеют больший удельный вес. Однако в граните отмечено лишь небольшое число включений и они не кажутся более обильными в западной части интрузива, чем в какой-либо другой части вокруг контактов. Далее, эти включения



Фиг. 4*В*. Распределение циркония штока Дом, озеро Ред, Онтарио.

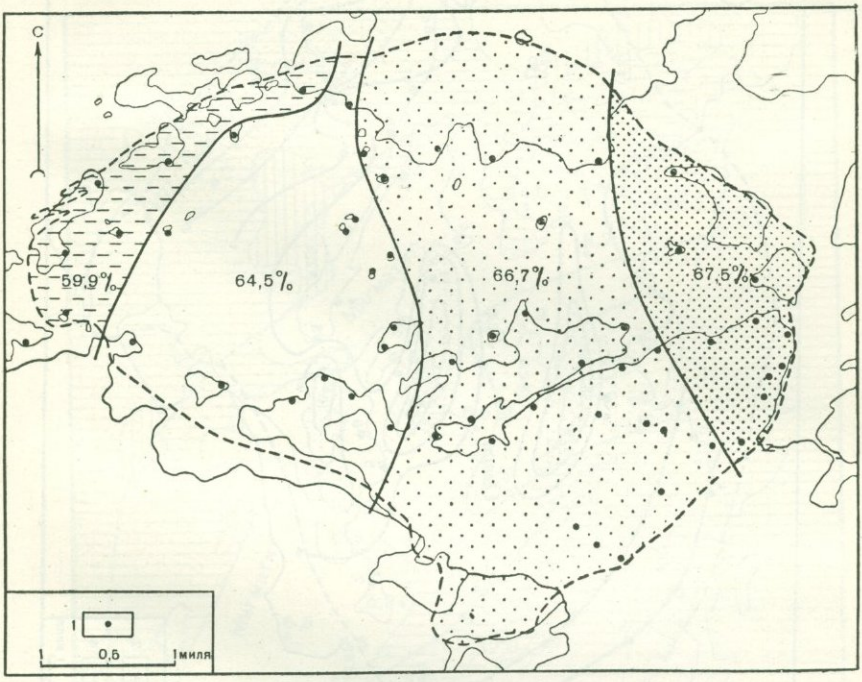
1 — логарифм значения $(Zr/Si)\times10^3$; *2* — место взятия проб Si; *3* — показания выше нормальных; *4* — показания ниже нормальных.

хотя несколько и изменены, но далеки от того, чтобы быть ассимилированными. Поэтому сомнительно, чтобы вышеуказанное закономерное изменение состава штока могло быть обусловлено ассимиляцией.

Заслуживает внимания то, что результаты определения циркония и радиоактивности согласуются лишь в общих чертах. Различия в распределении могут быть вызваны как реальными ошибками при отборе небольших проб, так и ошибками в анализе (—15% при подсчетах по альфа-частицам); все это может быть причиной незначительных расхождений в закономерностях распределения различных компонентов.

Большое различие в содержании кремнезема для каждой стороны штока Дом действительно является неожиданностью. По-

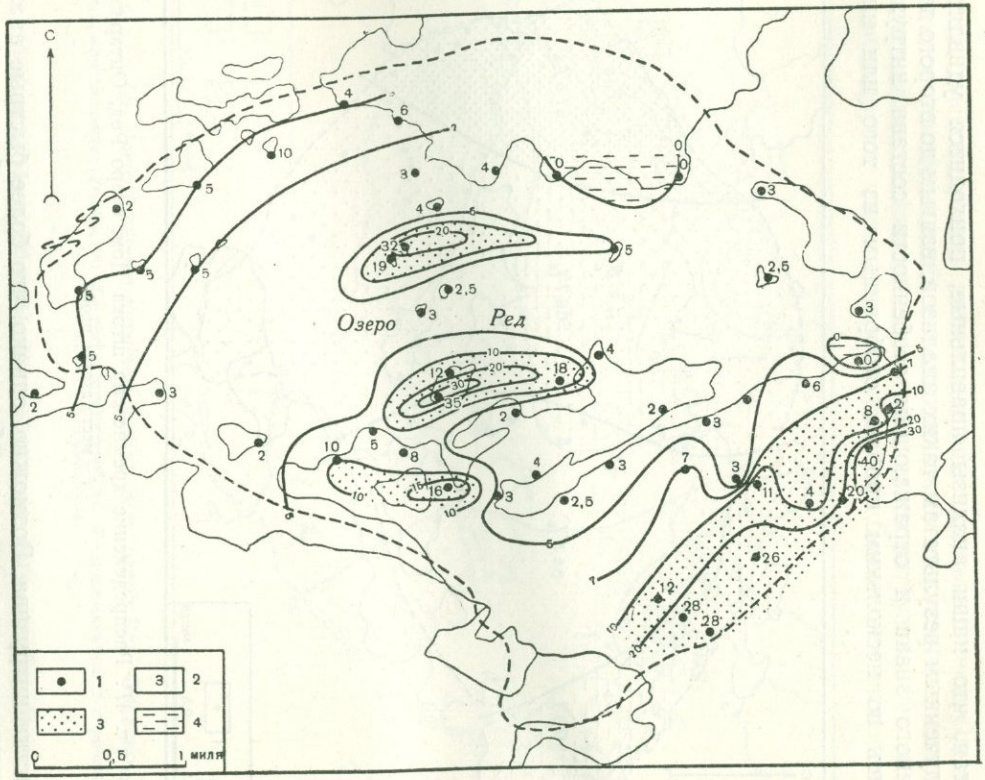
лагая, что наши анализы правильные, приходится удивляться полученным результатам таких анализов, взятым до второго десятичного знака и отражающим особенности состава интрузива лишь по нескольким пробам, отобранным из того или иного



Фиг. 4*Г*. Распределение кремнезема штока Дом, озеро Ред, Онтарио.
1 — место взятия проб.

участка интрузива. Возможно, однако, что более быстрые аналитические методы на основе большего числа проб позволили бы отчетливее уяснить состав интрузива.

Шток Атона. Этот шток, видимо, сформирован не в результате интрузии гранитного материала, а вследствие гранитизации осадочных пород. Мы избавляем читателя от описания обычных геологических данных. Бедная золото-кварцевая руда встречается в форме неправильной залежи в руднике Атона примерно в центральной части штока. Точные границы штока неизвестны, потому что контакты его не вскрыты и общий контур штока, кроме того, скрыт под водами озера Атабаска. Широкая зона повышенной радиоактивности окружает главную рудную зону,

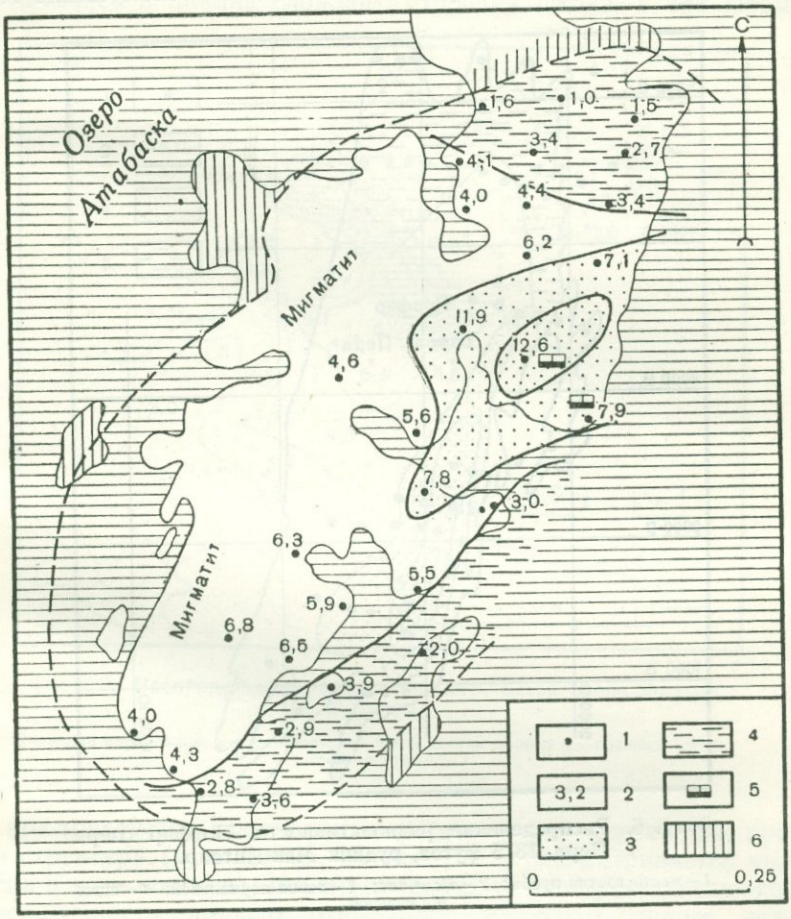


Фиг 4*Д*. Распределение тяжелых металлов штока Дом, озеро Ред, Онтарио.

1 — место взятия проб; *2* — тяжелые металлы (в десятитысячных долях процента); *3* — повышенные аномалии; *4* — пониженные аномалии.

как показано на фиг. 5, и безусловно может быть использована в качестве указателя руды.

Следует думать, что в процессе сильного метаморфизма и гранитизации, которые происходили на этом участке [1, 3], более



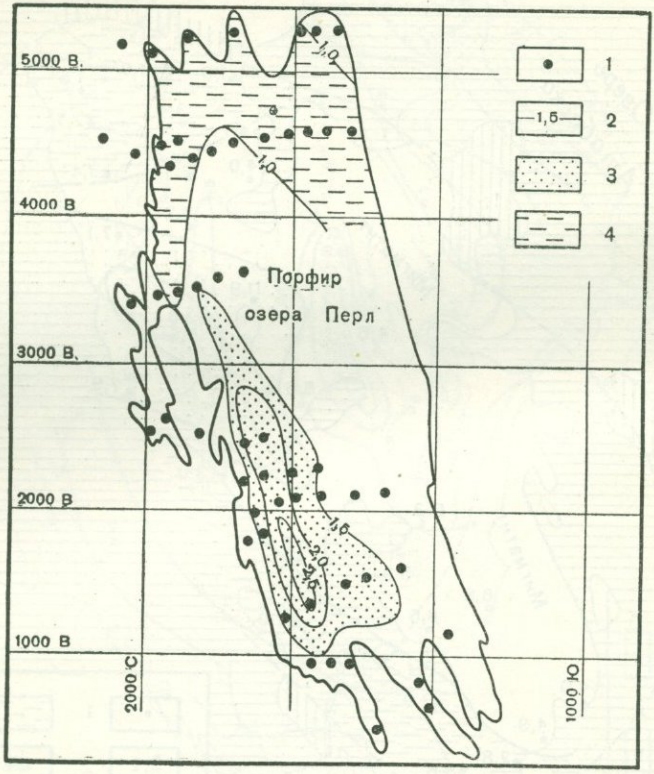
Фиг. 5. Распределение радиоактивности штока Атона, Голдфилдс, Саскачеван.

1 — место взятия проб; *2* — *а/см²/час*; *3* — выше нормального; *4* — ниже нормального; *5* — шахта; *6* — вмещающие породы.

подвижные продукты, такие, как кремнезем, радиоактивные элементы, мигрировали в область низкого давления, в настоящее время выраженную рудной зоной. С другой стороны, распределение циркония практически не согласуется с картиной

радиактивности, и нужно полагать, что циркон в этом случае не попал в раствор и в силу этого не участвовал в процессе миграции.

Порфировый интрузив озера Перл. На фиг. 6 [13] показаны положение порфирового горизонта на геологическом плане гори-

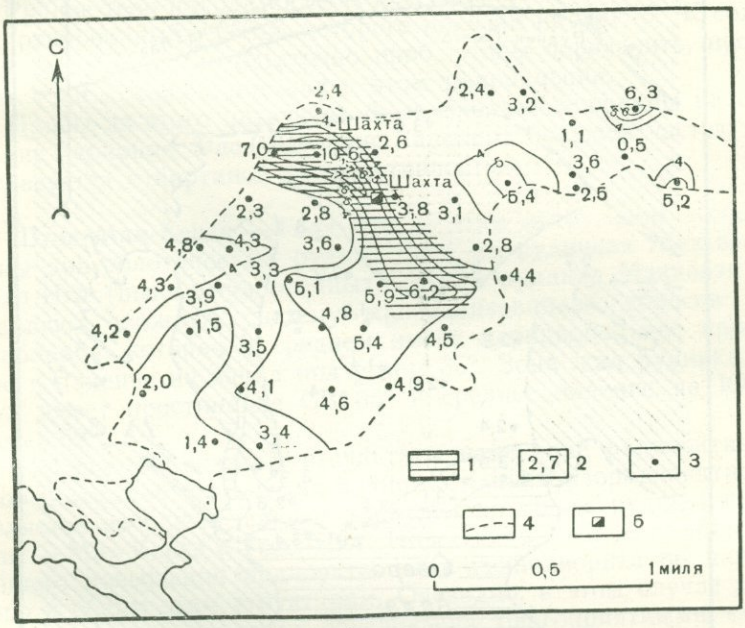


Фиг. 6. Распределение радиоактивности. Порфир озера Перл, 1875 футов, рудник Мак-Интайр.

1 — место взятия пробы; *2* — *α/см²/час*; *3* — выше нормальной; *4* — ниже нормальной.

зонта 1875 золотого рудника Мак-Интайр и широкая зона повышенной радиоактивности, ассоциированная с главной рудной зоной смятия и трещинной зоной, расположенной на ее северо-западном фланге. Это — наименьший интрузив из числа исследованных, и в масштабе схемы в интрузиве можно отметить резкое падение радиоактивности в пределах от 10 до 100 футов от контакта. Подобный эффект мог быть вызван охлаждением на контакте или воздействием позднего гидротермального изменения.

Шток озера Фалкон. Браунел [2] ясно показал, что этот шток является сложным интрузивом, состоящим из нескольких интрузий. Трубообразная зона дробления с золото-кварцевой минерализацией находится в гранодиоритах в центральной части штока. Не вдаваясь в анализ сложного строения штока, в той форме,



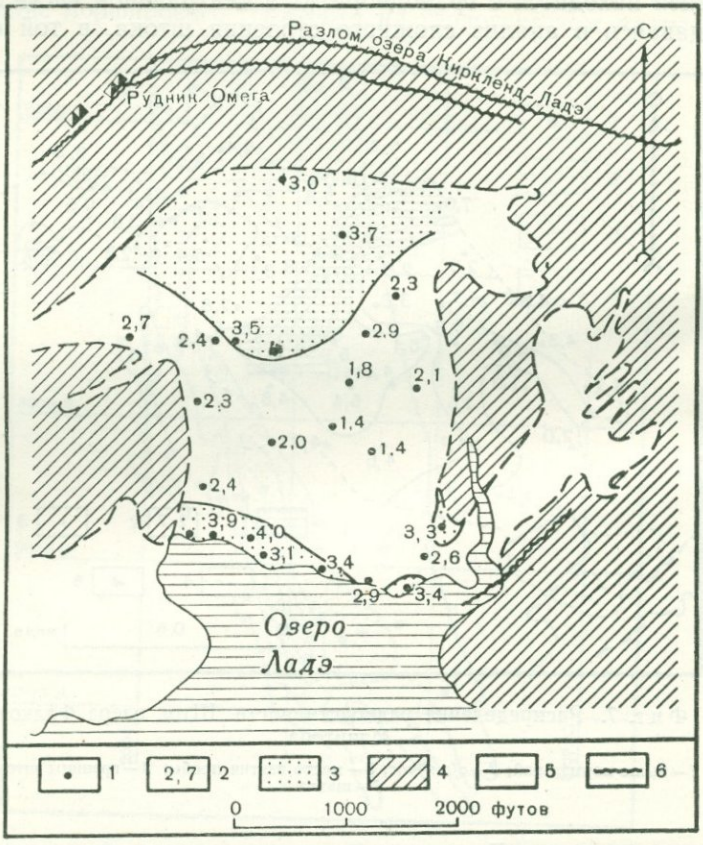
Фиг. 7. Распределение радиоактивности. Шток озера Фалкон, Манитоба.

1 — выше нормальной; *2* — $\alpha/см^2/час$; *3* — место взятия пробы; *4* — границы штока; *5* — шахта.

как это трактуется Браунелом, и рассматривая массив как простую структуру (а, вероятно, именно так и рассматривается этот массив в ходе поисков), можно отметить, что зона самой высокой радиоактивности широко охватывает трубчатое рудное тело (фиг. 7). Два дополнительных небольших месторождения золота находятся близ шахты, но они также расположены в пределах участка повышенной радиоактивности.

Сиенит озера Ладэ. Обращаясь к фиг. 8, можно отметить, что рудник Омега расположен на разломе Кирклэнд Ладэ — крупнейшей из рудоконтролирующих канадских структур. В разломе были дорудные, интрарудные и пострудные подвижки, и, вероятно, эта структура существовала во время внедрения сиенита озера

Лардер. Аномалия высокой радиоактивности приурочена к северной части интрузива и наводит на мысль, что существовало течение рудоносных растворов от интрузива в сторону сброса.



Фиг. 8. Распределение радиоактивности. Интрузив сиенита, озеро Ладэ, Онтарио.

1 — место взятия пробы; *2* — $\alpha/см^2/час$; *3* — выше нормальной; *4* — вмещающие породы; *5* — приблизительные границы интрузива; *6* — зона разлома.

Этот пример интересен, поскольку южнее, на берегу того же озера, имеется еще одна аномалия высокой радиоактивности. Томсон [23] закартировал на этом участке сброс, протяженность которого трудно установить, так как разлом этот уходит под воды озера. Можно предположить, что магма, интрудировавшая в сложноскладчатый и нарушенный сбросами архей, способна была выделить значительное количество жидкой фазы в нескольких участках вокруг своего контакта. Такие ранние фазы могли

принять форму даек того же состава, что и магма; фазы же, которые проявились позднее, приняли форму пегматитов и гидротермальных жил. В то же время общее направление потоков внутри магмы указывается различиями в составе магматических дифференциатов массива.

Рудное тело находится близ юго-западного контакта сиенита [1], закартированный участок которого показан на фиг. 8. К сожалению, было взято недостаточно проб, чтобы определить, протягивается ли южная аномалия в этом направлении.

Пробы из этого интрузива были проанализированы на содержание циркония. Распределение циркония большей частью точно согласуется с картиной радиоактивности.

Шток Мак-Кензи — Голд-Игл. С этим интрузивом ассоциированы два золотоносных рудных тела на рудниках Мак-Кензи и Голд-Игл (ныне выработанных). Жилы рудника Маккензи представляют сложную систему минерализованных сбросов и зон дробления, которая в среднем имеет меридиональное простирание и падение на запад под углом 35°. Зона жил рудника Голд-Игл имеет простирание СВ 65° и среднее падение на ЮЗ под углом 52°.

На фиг. 9 показаны результаты измерений радиоактивности. Поразительной чертой, как видно по линиям изорадиоактивности, является ее распределение параллельно обеим рудным структурам — Мак-Кензи и Голд-Игл. Подобное же значение имеет факт общего повышения радиоактивности гранодиорита по направлению к обеим этим структурам. Очевидно, в этом случае концентрация радиоактивности обусловлена благоприятными структурами; она, таким образом, может не иметь ничего общего с процессом отделения рудоносных растворов из магмы и способов их проникновения в интрузив.

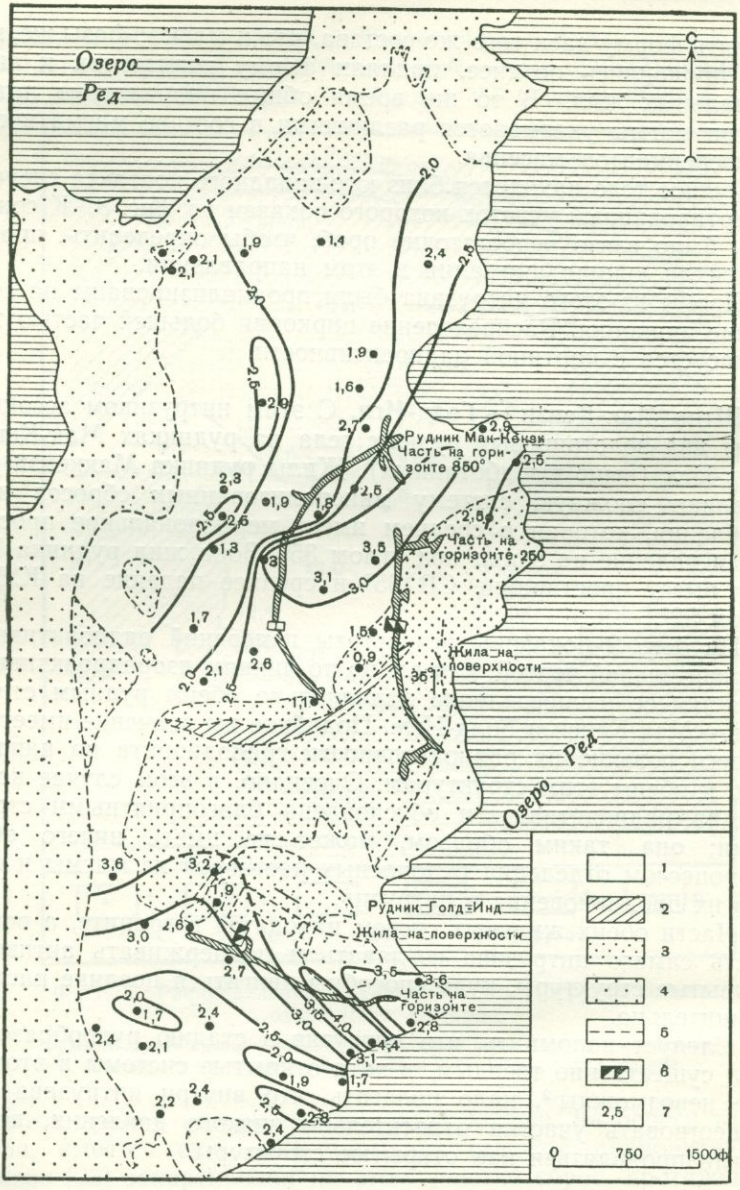
Части обеих жильных систем находятся в граните, а возможность самого интрузива создавать и поддерживать активные и открытые структуры, куда способны двигаться поздние растворы, сомнительна.

Следует напомнить, что интрузив в стадию рудообразования был существенно твердым, и хотя открытые системы в этом случае невозможны [2], надо полагать, что внутри интрузива могли существовать участки относительно низкого давления, которые могли проявляться как открытые структуры.

---

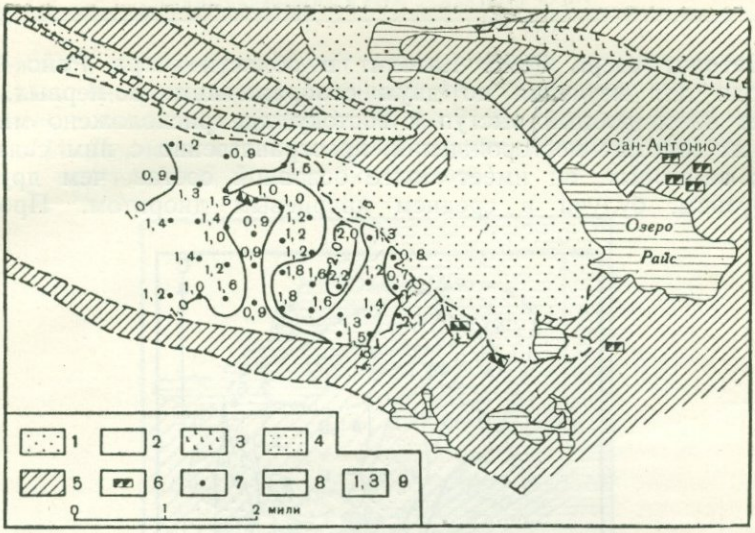
[1] В этом случае неясно, о каком рудном теле пишет автор. — *Прим. ред.*

[2] Надо полагать, что речь идет о системах, подобных тем, которые могут быть в расплаве или в полузакристаллизовавшемся массиве, где может осуществляться движение легких фракций в межзерновом пространстве. — *Прим. ред.*



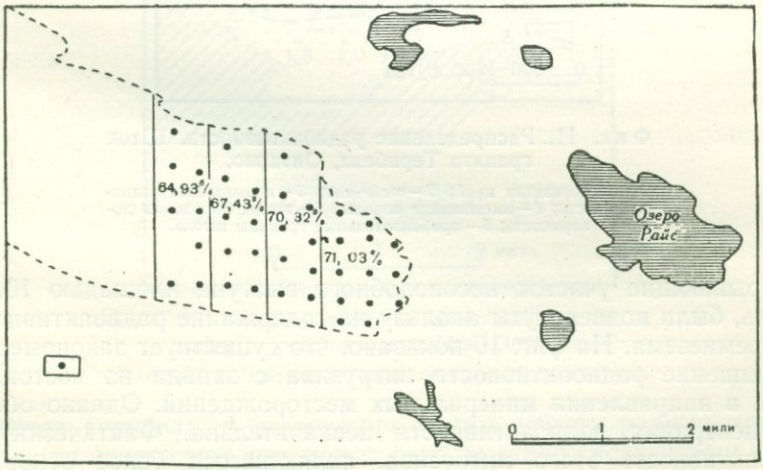
Ф и г. 9. Распределение радиоактивности, шток Игл, Мак-Кензи — Голд-Инд, озеро Ред, Онтарио.

1 — гранит; *2* — роговообманковый пироксенит; *3* — диорит; *4* — осадочные породы; *5* — геологические границы; *6* — шахта; *7* — *а/см³/час*.



Фиг. 10*А*. Распределение радиоактивности. Диорит участка озера Райс, Манитоба.

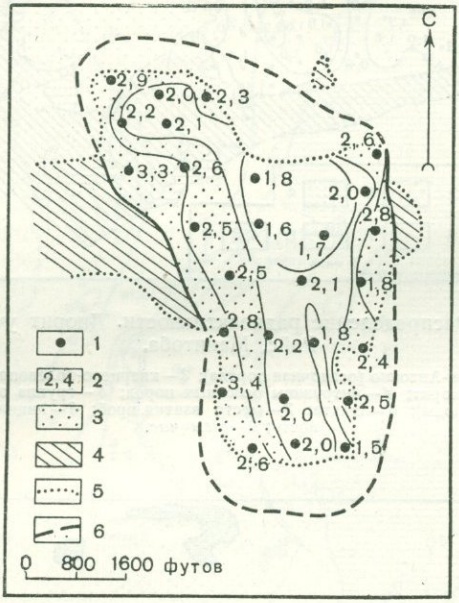
1 — формация Сан-Антонио (осадочная порода); *2* — кварцево-полевошпатовый порфир; *3* — кварцевый диорит; *4* — интрузивы основных пород; *5* — группа озера Райс (лавы и осадочные породы); *6* — шахта; *7* — место взятия проб; *8* — линии изорадиоактивности; *9* — $\alpha/см^2/час$.



Фиг. 10*Б*. Распределение кремнезема. Диорит участка озера Райс, Манитоба.

1 — место взятия проб.

Батолит озера Райс. Батолит в области озера Райс был выбран для изучения по двум соображениям: во-первых, он имеет носоподобный выступ к востоку, где расположено много мелких золотых месторождений, пространственно с ним связанных; во-вторых, он имеет более основной состав, чем другие интрузивы, будучи в среднем кварцевым диоритом. Пробы,



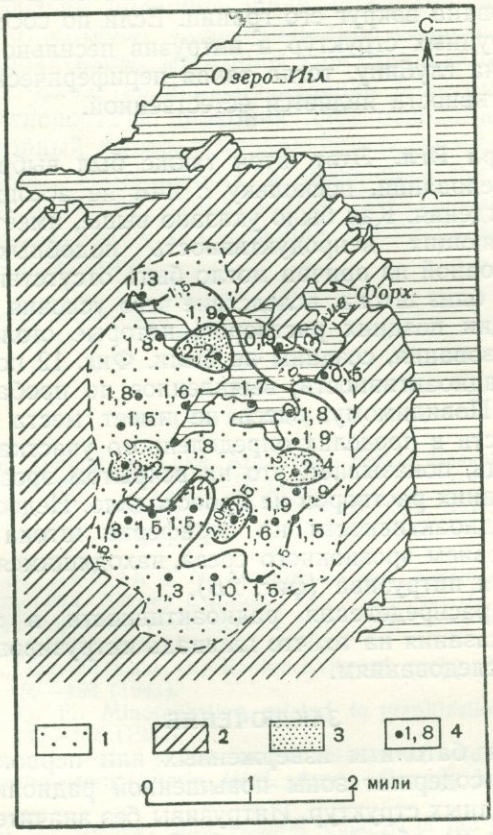
Фиг. 11. Распределение радиоактивности. Шток гранита Тернбелл, Онтарио.

1 — место взятия проб; *2* — *α*/*см*²/*час*; *3* — повышенная радиоактивность; *4* — вмещающие породы; *5* — выход породы на поверхность; *6* — приблизительные границы штока.

покрывающие участок носоподобного выступа площадью 10 кв. миль, были подвергнуты анализу на содержание радиоактивности и кремнезема. На фиг. 10 показано, что существует закономерное повышение радиоактивности интрузива с запада на восток, то есть в направлении минеральных месторождений. Однако общая концентрация радиоактивности незначительна. Фактически радиоактивность этого интрузива, являющегося более основным по составу, гораздо ниже, чем радиоактивность гранитных интрузивов. По этой причине миграция радиоактивности не может служить ярким примером.

На фиг. 10 показаны также результаты анализов кремнезема. Пробы были объединены в четыре группы в предположении, что

содержание кремнезема будет увеличиваться по направлению к востоку. Из фигуры можно видеть, что содержание кремнезема меняется с запада на восток от 64 до 71%. (Порода была определена И. Девисом как кварцевый диорит, главным образом по составу плагиоклаза. Личное сообщение.)



Фиг. 12. Распределение радиоактивности. Шток гранита, участок озера Игл, Онтарио.

1 — гранит; *2* — андезит; *3* — выше нормальной; *4* — $\alpha/см^2/час$.

Шток Тернбелл. В ассоциации с этим штоком рудные месторождения неизвестны, что может быть вызвано следующими причинами:

а) первоначальная магма могла содержать небольшое количество рудных минералов;

б) руды могли быть, но состав магмы оказался неблагоприятным для отделения их в фазу гидротермального раствора;

в) могло не быть благоприятных структур для выводящих каналов или для отложения руд;

г) руда могла быть ассоциирована с теми частями интрузива, которые снесены эрозией.

Хотя северные и южные края штока покрыты мощными наносами, фиг. 11 показывает, что радиоактивность в штоке Тернбелл сконцентрирована вокруг его границ. Если по соседству с интрузивом нет крупных структур и интрузив несильно наклонен при погружении на глубину, тогда такая периферическая концентрация радиоактивности является естественной.

Шток озера Игл. Этот шток также был выбран в качестве объекта исследования, поскольку с ним не ассоциируются рудные месторождения. Как было указано выше, имеется много причин, объясняющих непродуктивность подобных интрузивов. В частности, одной из причин могло быть отсутствие благоприятных структур близ штока, вследствие чего условия для движения и концентрации поздних растворов, которые столь необходимы для рудообразования, созданы не были. Фиг. 12 показывает распределение радиоактивности, выявленное по пробам, взятым на поверхности. Повидимому, здесь не имеет места концентрация радиоактивности в пределах определенного участка штока и это, в свою очередь, показывает, что на вскрытом эрозией горизонте движения поздних растворов не происходило. Недостаточная концентрация радиоактивности на периферии штока может быть объяснена уровнем эрозионного среза, находящимся ниже эффективного уровня интрузива (фиг. 2*Б*).

Характер распределения радиоактивности в этих случаях может дать указания на то, что площадь интрузивов не подлежит поисковым обследованиям.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Штоки и батолиты изверженных или первоначально осадочных пород содержат зоны повышенной радиоактивности поблизости от рудных структур. Интрузивы без значительных структур вблизи их не обладают подобной концентрацией. Поэтому изучение закономерностей распределения радиоактивных элементов может быть использовано в качестве общего указателя рудных структур.

2. Закономерности распределения циркония, кремнезема и тяжелых металлов могут быть использованы таким же образом, как закономерности распределения радиоактивности. Цирконий, однако, в гранитизированных осадочных породах является менее надежным индикатором, в то время как в более основных породах кремнезем служит индикатором более действенным, чем радиоактивность.

3. Предполагается, что этот метод имеет практическую ценность, так как он дает возможность поисковику ограничить свою детальную работу относительно небольшими участками вокруг тела интрузива. Кроме того, если в интрузивах не найдено больших и локальных концентраций радиоактивности, они вполне могут быть исключены при проведении детальных поисков.

4. Имеются отчетливые доказательства, свидетельствующие, что кварц и радиоактивные минералы кристаллизуются из магмы в позднюю фазу. Сходство в распределении в интрузивах кремнезема, радиоактивности и циркония дает основание предполагать, что акцессорный минерал циркон кристаллизуется на поздних стадиях. Факт несовпадения в распределении циркона и радиоактивности в штоке Атона может быть использован как критерий для объяснения образования интрузивных массивов в результате гранитизации.

Отделение геологических наук
университета в Торонто, Канада.

ЛИТЕРАТУРА

1. Alcock F. J., Geology of Lake Athabaska region, Saskatchewan, *Geol. Survey Canada Mem. 196*, p. 1—38 (1936).
2. Brownell G. M., Geology of the Falcon Lake Stock, Southeastern Manitoba, *Canadian Inst. Min. Metallurgy Bull. 349*, p. 230—250 (1941).
3. Christie A. M., Kesten S. N., Geoldfields and Martin lake map areas, Saskatchewan, *Geol. Survey Canada Prel. Paper 49—17* (1949).
4. Daniels F., Photographic technique for estimating traces of radioactivity in rocks, *Univ. of Wisconsin*, October (1950).
5. Evans R. D., Goodman G., Radioactivity of rocks, *Geol. Soc. Am. Bull.*, **52**, p. 459—490 (1941).
6. Goodspeed G. E., Mineralization related to granitization, *Econ. Geol.*, **47**, No. 2, p. 146—168 (1952).
7. Gross W. H., A study of the spatial relation of gold ore to intrusive bodies in Northwestern Ontario, *Geol. Assoc. Canada Bull.*, **3**, p. 123—139 (1950).
8. Horwood H. C., Geology and mineral deposits of the Red Lake Area, *Ontario Dept. Min. Rept.*, **XLIX**, pt. 2, p. 1—219 (1940).
9. Horwood H. C., Keevil N. B., Age relations of intrusive rocks and ore deposits in the Red Lake Area, Ontario, *Journ. Geol.*, p. 17—32 (1943).
10. Hurley P. M., Distribution of radioactivity in granites and possible relation to helium age measurement, *Geol. Soc. Am. Bull.*, **61**, p. 1—8 (1950).
11. Ingham W. N., Keevil N. B., Radioactivity of the Bourlamaque, Elzivir and Cheddar batholiths, Canada, *Geol. Soc. Am. Bull.*, **62**, p. 131—148 (1951).
12. Keevil N. B., Grasham W. E., Theory of alpha-ray counting from solid sources, *Canadian Journ. Research.*, p. 21—36 (1943).
13. Langford G. B., Geology of the McIntyre Mine, *Am. Inst. Min. Met. Eng. Trans.*, **144**, p. 151—169 (1941).

14. Lapp R. E., Andrews H. L., Nuclear radiation physics, Prentice-Hall, Inc., New York (1949).
15. Moorhouse W. W., Geology of the Eagle Lake Area, *Ontario Dept. Min. Rep.*, pt. 4 (1939).
16. Niggli P., Ore deposits of magmatic origin (transl. by H. C. Boydell), p 1—83, D. Van Nostrand Co., New York (1929).
17. Picciotto M. E., Distribution de la radioactivitie dans un granite, *Acad. Sci. Paris Compt. Rend.*, **230**, p. 2282—2284 (1950).
18. Poole J. H. J., Bremer J. W., Investigation of the radioactivity of rocks by the protographic method, *Nature*, p. 884—885 (1948).
19. Scott H. S., The decrepitation method applied to minerals with fluid inclusions, *Econ. Geol.*, **43**, No. 8, p. 637—654 (1938).
20. Slack H. A., Whitham K., A further investigation of the radioactivity of the Round Lake and Elzevir batholiths, *Am. Geophys. Union Trans.*, **32**, No. 1, p. 44—48 (1951).
21. Smith F. G., Peach P. A., Recent advances in the laboratory study of ore, *Canadian Inst. Min. Met. Bull. 447*, **42**, p. 351 (1949).
22. Stockwell C. H., Rice Lake, Manitoba, *Canada Geol. Survey Map 810A* (1944).
23 Thomson J. E., Geology of McGarry and McVittie Townships, Larder Lake area, *Ontario Dept. Min. Rep.*, **50**, pt. VII, p. 1—94 (1941).
24. White W. H., The mechanism and environment of gold deposition in veins, *Econ. Geol.*, **38**, No. 6, p. 512—532 (1943).

II. МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ПОИСКОВ

Т. У. МИТЧЕМ

МИНЕРАЛЫ-ИНДИКАТОРЫ В СЕРЕБРЯНОМ ПОЯСЕ КЁР-Д'АЛЕН [1]

В Серебряном поясе округа Кёр-д'Ален на основе различных геологических критериев устанавливаются глубоко залегающие высококачественные рудные столбы в карбонатно-кварцевых жилах. Поиски их дороги, и весьма желательно выявление дополнительных указателей таких руд. Целью настоящего изучения является исследование минералогических особенностей округа с попыткой установить дополнительные полезные минералогические критерии для поисков руд.

Произведено выделение минералов-индикаторов, то есть минералов, пространственное распределение которых может служить индикатором положения руды. В этом отношении проанализированы особенности образования, взаимоотношений и пространственного распределения большинства минералов жильных и боковых пород.

Арсенопирит считается положительным индикатором, поскольку он образует видимые ореолы вокруг рудных столбов. Подобным же образом поздний гидротермальный хлорит рассматривается как индикатор рудных залежей. Серицит и карбонаты догидротермальножильного происхождения, наоборот, имеют значение отрицательных индикаторов, и на участках, где сосредоточены эти минералы, встречается мало руд. Поскольку слои, богатые обломочным кварцем, являются наилучшими рудными горизонтами, такой кварц рассматривается как положительный индикатор, но ограниченного значения.

Кроме того, в работе сделана попытка уточнить генетическую классификацию рудообразующих минералов и указаны некоторые минералы, которые не были ранее описаны. Установлено шесть генетических типов хлорита. История формирования гидротермальных жил округа подразделяется на три стадии, выделяемых в хронологическом порядке: 1) стадия изменения, выражающаяся в осветлении пород, 2) карбонатно-кварцевая стадия, 3) сульфидная стадия. Установлено, что гидротермальное изменение, выражающееся в осветлении больших участков боковых пород, проявляется главным образом в разрушении пигментов породы; при этом не вызывается значительная серицитизация, как это предполагали ранее.

ВВЕДЕНИЕ

Проблема Серебряного пояса. Настоящий минералогический обзор посвящен главным образом пространственному распределению большинства минералов, которые встречаются в Серебряном поясе горного округа Кёр-д'Ален. Цель работы — выявить такие минералы, распределение которых показательно для положения рудных столбов. С целью помочь в установлении картины

[1] Mitchem T. W., Indicator minerals, Coeur d'Alene silver belt, *Econ. Geol.*, 47, No. 4, p. 414—450 (1952).

пространственного распределения минералов были выполнены исследования последовательности их выделения, текстуры руд и характера залегания рудных тел. При этом рассмотрены все минералы, за исключением находившихся в поверхностной зоне окисления, которая в данное время почти недоступна.

Хотя это изучение относится к области Серебряного пояса, оно логически не может быть изолировано от окружающей обстановки. Некоторые исследования были выполнены в других областях округа так же, как и за его пределами. Точно так же многие выводы по работе могут быть применены к округу Кёр-д'Ален в целом.

Поскольку геологические особенности строения пояса в значительной мере скрыты под мощными наносами и лесами, для вскрытия коренных пород близ поверхности часто употреблялись штольни, чему способствовал рельеф местности, изобилующий крутыми склонами. В результате всех этих работ было выявлено много карбонатно-кварцевых жил. Верхушки богатых серебряных рудных столбов, которые находятся в этих жилах, могут залегать на глубине до 4000 футов. Открытие подобных рудных тел выдвигает трудные проблемы. Критерии поисков, применяемые местными геологами, были подвергнуты критике Соренсоном [28], который сделал попытку найти дополнительные критерии для поисков «слепых» рудных столбов.

Методы исследования. Полевая работа была начата в июне 1949 г. и продолжалась четыре с половиной месяца. Последующие два года были в основном посвящены лабораторному изучению собранных материалов.

Было собрано и изучено 759 образцов с участков, принадлежащих шести действующим горным компаниям в Серебряном поясе, и некоторое количество образцов из других областей, разбросанных в округе Кёр-д'Ален.

Лабораторные исследования включали микроскопическое изучение шлифов и исследования при помощи иммерсионных жидкостей, термический анализ, рентгеновское изучение порошкограмм, разделение в тяжелых жидкостях, магнитную сепарацию, отмучивание, качественные и количественные химические анализы, фотографирование электронным микроскопом и определение пористости. Определение объемного содержания компонентов было выполнено посредством сетчатого окуляра с относительной ошибкой в 5—10%. Количественные химические анализы были выполнены Леду и др., а фотографирование электронным микроскопом — лабораторией электронной микроскопии Колумбийского университета. В процессе работы было изготовлено и исследовано 460 шлифов, произведено 298 термических анализов и изучено много рентгеновских порошкограмм.

Геологическая основа рудничных карт, представленных в этой работе, заимствована из карт объединенных горных компаний.

ГЕОЛОГИЧЕСКИЙ ОЧЕРК

За исключением изолированных остатков третичного гравия, единственные обнаженные осадочные породы представлены формациями альгонкского пояса мощностью, по крайней мере, 26 000 футов [35]. Разрез пород, состоявших из первоначальных мелководных илов и песков, был подразделен Ренсомом и Кэлкинсом [21]. С постепенными небольшими изменениями он многократно охарактеризован в литературе, будучи в последний раз описан Соренсоном [28*c*]. Стратиграфические подразделения от древнейших до самых молодых отложений установлены Ренсомом и Кэлкинсом; мощность этих отложений определена Соренсоном: формации Причард — в 12 000 футов, Бюрк — в 1800—2400 футов, Реветт — в 2100—3400 футов, Сент-Реджис — в 1000—2000 футов, Уоллес — в 4500—6000 футов и Страйпд-Пик — в 1500 футов. Породы представлены главным образом аргиллитами и кварцитами, но в некоторых горизонтах встречены карбонатные разности.

В эту мощную серию альгонкских осадочных отложений интрудировали штоки монцонита и дайки монцонита, лампрофира и диабаза, занимающие относительно меньшую площадь, чем осадочные породы (фиг. 1).

Породы округа Кёр-д'Ален смяты в сложные складки и разбиты сбросами. Уайтинг [35] приводит следующую сжатую историю формирования тектонических структур области:

1) Развитие широкой антиклинали северо-восточного направления, которое сопровождалось или за которым непосредственно следовали интрузии монцонитов на южном фланге.

2) Складчатость северного простирания, меняющаяся до восточного на южном фланге.

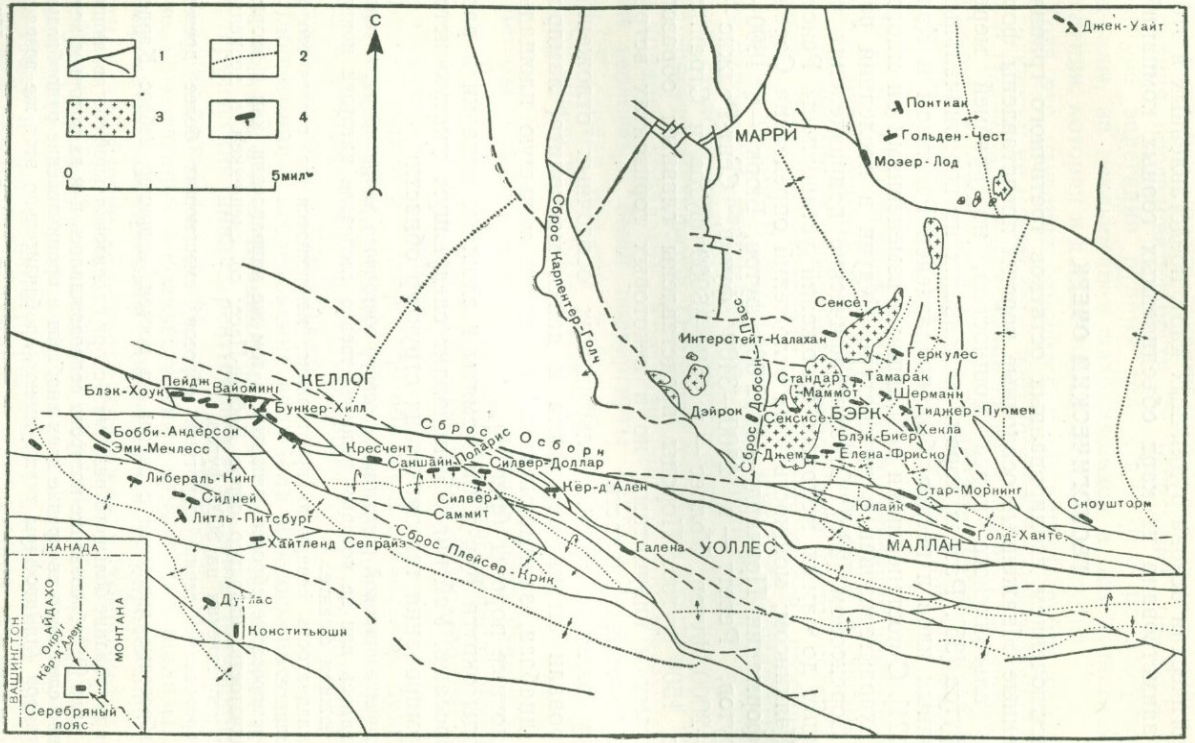
3) Формирование сбросов, развитых в том же направлении, как и вторичная складчатость, например сброс Добсон-Пасс, со смещением в перпендикулярном направлении на 8000 футов.

4) Образование серии широтных сбросов, смещающих более древние сбросы.

5) Взбросовые движения с запада на восток, например взброс Карпентер-Голч.

6) Формирование большого разлома Осборн с горизонтальной составляющей в 10—15 миль [9], образование которого сопровождалось или за которым непосредственно следовало внедрение даек диабазов и проникновение рудообразующих растворов (лампрофиры также имеют приблизительно этот же возраст).

Рудные месторождения различных областей округа Кёр-д'Ален поддаются довольно ясному разделению. Здесь находятся золото-вольфрамовые, свинцово-серебро-цинковые, медные, сурьмяные и серебряные руды. Многие минералы этих руд находятся

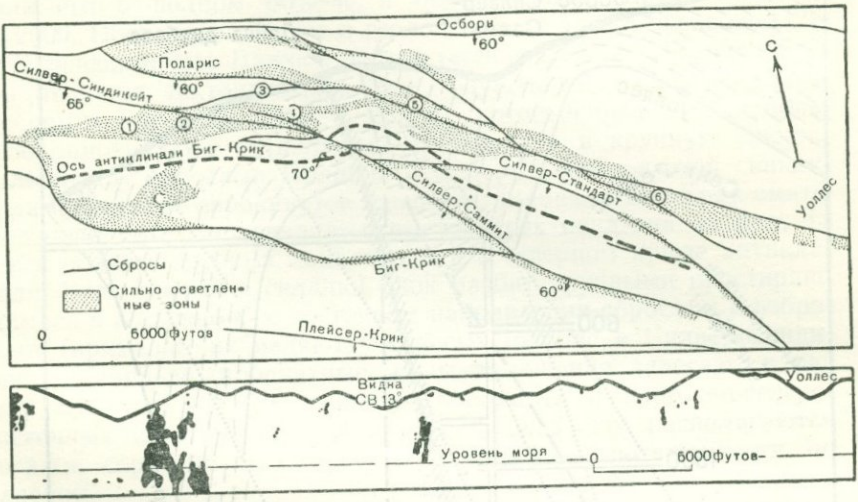


Фиг. 1. Карта округа Кёр-д'Ален, по Уайтингу.

1 — сбросы; *2* — складки; *3* — интрузии монцонитов; *4* — рудное тело.

в разных месторождениях, но их количество в месторождениях разного типа резко меняется.

Область, где большинство ценных минералов руд представлено серебросодержащим тетраэдритом, называется Серебряным поясом (прежде эта область называлась поясом серебряных руд с низким содержанием свинца). Она ограничена на севере сбросом Осборн, на юге сбросом Плейсе-Крик и расположена между

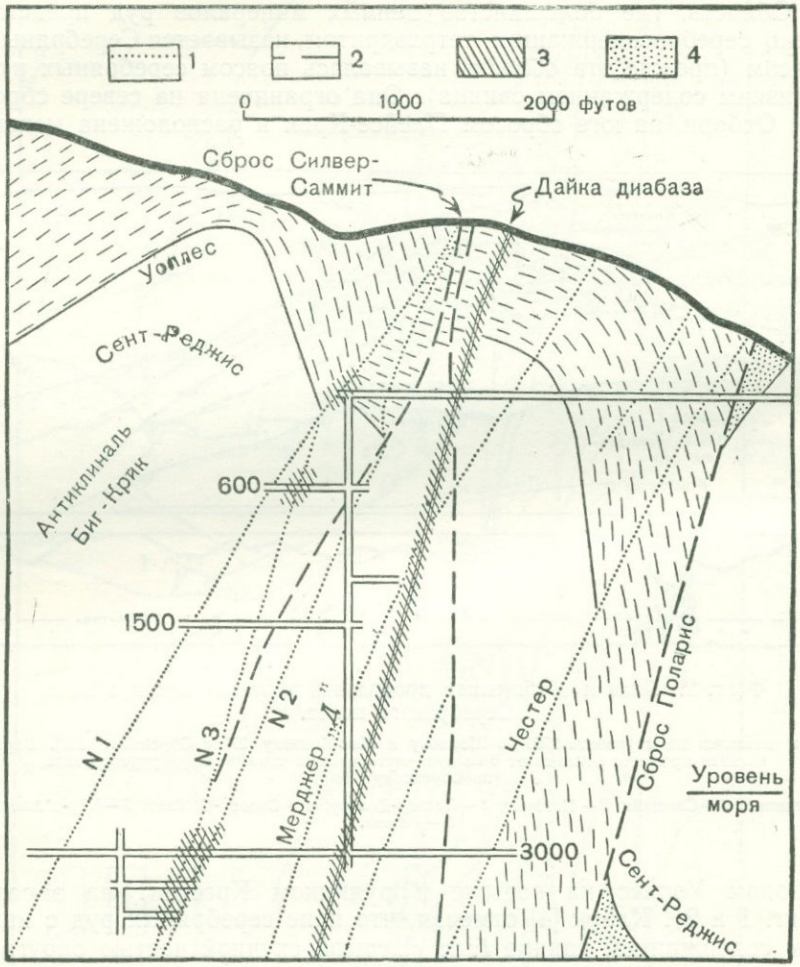


Фиг. 2. План и обобщенная продольная вертикальная проекция Серебряного пояса.

План составлен для горизонта 2750 по Шеннону и Мак-Коннелу [27] и Соренсону [28*c*]. Вертикальная проекция показывает большую часть рудных столбов Серебряного пояса (по Соренсону [28*a*]).

Рудники: *1* — Саншайн; *2* — Поларис; *3* — Силвер-Доллар; *4* — Силвер-Саммит; *5* — Кёр-д'Ален; *6* — Галена.

городом Уоллес на востоке и рудником Кресчент на западе (фиг. 1 и 2). Кларк [4] отмечал, что пояс серебряных руд с низким содержанием свинца был «...самой скучной частью округа... руды там отличаются от руд всех других частей округа своим однообразием и относятся к группе серебряных, бедных свинцом, будучи представлен тетраэдритом или карбонатами с малым содержанием сопутствующих серебру металлов». Кларк указал, что группа Янки (теперь именуемая группой Саншайн) была серебром богаче других. Такое положение сохранялось в течение некоторого времени, однако годовая добыча серебра, составлявшая менее 140 *кг* в 1900 г., неуклонно увеличивалась, составив 28 *т* в 1927 г. и 39,5 *т* в 1937 г., когда рудник Саншайн по добыче серебра стал крупнейшим в мире [27].



Ф и г. 3. Поперечное сечение рудника Силвер-Саммит. Вид на запад.

Участки с хлоритом находятся в руде и близ нее на нижних горизонтах, над рудой на верхних горизонтах и в дайке диабаза. Основной разрез по Соренсону [28*c*].

1 — жилы; *2* — сбросы; *3* — участки с хлоритом; *4* - формации Реветт.

Богатство некоторых рудных столбов Серебряного пояса иллюстрируется столбом Силвер-Синдикейт, который был открыт на глубине около 3700 футов, содержал в среднем на этой глубине 21,7% свинца и 1300 *г/т* серебра, имея в длину по простиранию 200 футов и в ширину 4,3 фута.

Разор [22] и Гейл [7] изучали геологическое строение отдельных частей Серебряного пояса. Шеннон и Мак-Коннел [27] изучили его в полном объеме и опубликовали карту масштаба 1 : 2000. Последние данные о геологии были даны Соренсоном [28] и Робинсоном [24]. Важной чертой геологического строения области является тектонический блок, опущенный между сбросами Осборн и Биг-Крик (фиг. 1, 2 и 3), который был сжат в большую опрокинутую антиклиналь Биг-Крик и в крупную синклиналь между сбросами Поларис и Осборн. Крылья этой синклинали и северное опрокинутое крыло антиклинали Биг-Крик смяты в складки второго порядка, часть которых показана на фиг. 13 и вся область которых локализована в северном крыле антиклинали. Этот смятый в складки блок разбит крупными простирающимися в восточно-юго-восточном направлении сбросами и взбросами (примером их являются сбросы Поларис и Силвер-Синдикейт). Кварцево-карбонатные жилы замещения залегают вдоль этих сбросов и вдоль меньших восточных и восточно-северо-восточных сдвигов. В этих жилах и близ них располагаются богатые серебром рудные столбы большой протяженности по падению.

ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Термин «минерал-индикатор» здесь применяется к минералу, распределение которого вне какого-либо рудного тела таково, что оно дает ключ к определению положения этого рудного тела.

Минерал, используемый как индикатор, должен удовлетворять следующим условиям:

1) Пространственное распределение его относительно рудных тел должно быть показательным.

2) Распределение минералов и их генетическая связь должны быть на изучаемой площади относительно постоянными.

3) Если распространение минерала слишком широко или, наоборот, слишком узко, то практическое значение его сводится к нулю.

4) Минерал, тесно ассоциированный во времени с рудоотложением, будет иметь наиболее тесную пространственную связь с рудой. Возможно, что в этом случае отложение как минералов-индикаторов, так и руды происходило из одних и тех же растворов, циркулировавших по одним и тем же генерациям трещин. В действительности индикатором может быть один из рудных минералов.

5) Основным условием для отнесения минерала к категории индикаторов является возможность успешного использования его при поисках руды.

Минералы Серебряного пояса были изучены в свете вышеизложенных положений. Так как установлено, что рудные тела

Таблица 1

МИНЕРАЛЫ, ВСТРЕЧЕННЫЕ В КОРЕННОМ ЗАЛЕГАНИИ В ГОРНОМ ОКРУГЕ КЁР-Д'АЛЕН

Минералы альгонских осадочных пород (предшествующие гидротермальным жилам)

Анкерит	Лейкоксен	Рутил
Биотит	Магнетит	Серицит
Гематит	Мусковит	Титанит
Доломит	Пирит	Турмалин
Кальцит	Полевой шпат	Хлорит
Карбонатное вещество	альбит	Циркон
Кварц	микроклин	
	ортоклаз	

Минералы монцонитовых интрузивов

Алланит	Микролин	Серицит
Апатит	Ортоклаз	Титанит
Биотит	Пирит	Хлорит
Каолин	Пироксен	Циркон
Кварц	Плагиоклаз	Цоизит
Магнетит	альбит	Эпидот

Минералы даек лампрофиров диабазов и из ближайших прилегающих к ним пород

Авгит	Оливин	Рутил
Апатит	Опэл	Серицит
Биотит	Ортоклаз	Серпентин
Ильменит	Пеннин	Тальк
Кальцит	Плагиоклаз	Тридимит
Каолин	альбит	Хлорит
Кварц	лабрадор	Эпидот
Лейкоксен	Роговая обманка	

Контактово-метаморфические минералы

Амфибол	Гранат	Серицит
актинолит	Диопсид	Силлиманит
Андалузит	Магнетит	Титанит
Биотит	Мусковит	Хлорит
Везувиан	Оливин	Цоизит
Геденбергит	Полевой шпат	Эпидот

Продолжение табл. 1

Минералы гидротермальных жил

Альбит	Кальцит	Сидерит
Анкерит	Каолин	Сильванит
Антофиллит	Кварц	Стибнит
Арсенопирит	Клаусталит	Сфалерит
Барит	Магнетит	Тетраэдрит
Буланжерит	Маргародит	Тремолит
Бурнонит	Марказит	Уранинит
Галенит	Пираргирит	Халькопирит
Гематит	Пирит	Халькостибит
Герсдорфит	Пирротин	Хлорит
Джемсонит	Полибазит	Шеелит
Доломит	Прустит	

Минералы зоны окисления и вторичного обогащения

Азурит	Лимонит	Сервантит
Англезит	Липарит	Серебро
Аргентит	Малахит	Стибиконит
Биндгеймит	Массикот	Трихальцит
Борнит	Медь	Халькозин
Валентинит	Меланохальцит	Хлоропал (?)
Гетит	Пиролюзит	Хризоколла
Каледонит	Пироморфит	Церуссит
Кермезит	Платтнерит	Штольцит
Ковеллин	Псиломелан	Штромейерит
Куприт	Свинец	Эритрин
Ледгиллит	Сера	

Серебряного пояса являются столбами внутри карбонатно-кварцевых жил, казалось бы, что все минералы этих жил могут быть использованы как индикаторы.

Однако трудность проблемы заключается не в поисках самих жил, а в обнаружении тех участков в жилах, которые могут содержать рудные тела. Следовательно, в данном исследовании только жильные минералы, указывающие на положение рудных столбов в жилах, рассматриваются как индикаторы.

МИНЕРАЛЫ ОКРУГА КЁР-Д'АЛЕН

В табл. 1 перечисляются известные минералы, встречающиеся в округе Кёр-д'Ален, с разбивкой их на ряд групп, различных по происхождению.

В Серебряном поясе нет минералов монцонитового интрузива и ассоциированных с ним контактово-метаморфических минералов. Большинство других минералов, вероятно, встречается в Серебряном поясе, по крайней мере, в малых количествах, хотя многие из них не были специально описаны. С другой стороны, такие редкие минералы, как герсдорфит и прустит, которые были описаны только для Серебряного пояса, могут быть, вероятно, найдены в малых количествах и за его пределами. В данном обзоре рассмотрено пространственное распределение и генезис каждого минерала, известного в коренном залегании в Серебряном поясе. Исключены лишь минералы поверхностных зон окисления.

МИНЕРАЛЫ ОСАДОЧНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ПОЯСА

Общие сведения

Округу Кёр-д'Ален посвящено более 70 специальных работ, причем в этих работах дается путаная трактовка вопросов отделения минералов Серебряного пояса от минералов других категорий. Так, Линдгрен [15] считает серицит распространенным минералом пород этого пояса, Эмплеби и Джонс [31] этот же минерал рассматривают как контактово-метаморфический, а Разор [22] считает его жильным, гидротермальным.

Линдгрен [15] отнес большинство главных минералов к осадочным отложениям пояса. Он описал мощные свиты пород, слагающих пояс, как состоящие из слоистых кварцитовых сланцев и грубополосчатых кварцитов. Последние сложены округлыми или полуокатанными зернами кварца с серицитом в цементирующем материале. Линдгрен описал также обломочный полевой шпат, турмалин и кальцит, заключенные в цементирующем материале. Ренсом и Кэлкинс [21] более детально изучили ряд других акцессорных минералов, но данная ими картина распределения этих минералов в горных породах была неполной.

При изучении сотен шлифов из осадочных отложений пояса автор пытался определить как те минералы, которые являются составной частью пород региона, так и минералы, представляющие результат местных процессов изменения пород. В табл. 2 перечислены минералы главных литологических типов пород Серебряного пояса.

Литологические данные приводятся для пород, не измененных гидротермальными жильными растворами или поздним окислением. Минералы здесь в основном те, которые были определены Ренсомом и Кэлкинсом; сидерит из перечня исключен, а полевые шпаты включены.

Таблица 2

МИНЕРАЛЫ, СОДЕРЖАЩИЕСЯ В ЛИТОЛОГИЧЕСКИХ ТИПАХ ОСАДОЧНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ПОЯСА, НЕ ИЗМЕНЕННЫХ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫМИ ЖИЛЬНЫМИ РАСТВОРАМИ

Минерал	Генетический тип [1]	Величина [2] зерен в микронах	Приблизительное объемное содержание (в процентах)		
			кварцит	аргиллит	карбонатная порода
Кварц	од	2,0—6	92	15—20	20
Серицит	д	2,0—105	3	75	5
Карбонаты [3]	о	2,0—150	м [4]	м	70
Лейкоксен	д	3,0—100	0,6	2	0,6
Турмалин	д	2,0—200	р [5]	0,4	р
Калиевый полевой шпат [6]	о	50,0—500	0—2	м	м
Альбит	од	50,0—100	0—0,5	м	м
Мусковит	о	50,0—200	1	р	р
Хлорит	д	2,0—500	м	р	р
Циркон	о	10,0—50	0,2	р	р
Гематит	д	0,8—40	р	р — 8	р
Магнетит	од	0,5—100	р	р — 1	р
Пирит	д	40,0—250	м	м	м
Углеродные соединения	о	0,8—20	р	0—3	0—2
Рутил	од	2,0—10	м	р	р
Биотит	од	15,0—50	0,5	м	м
Сфен	о	10,0—100	м	м	м
Поры			0,6	м — р	—

[1] Генетический тип: осадочный (о); диагенетический или раннеметаморфический (д).
[2] Под величиной зерен приведена их длина.
[3] Карбонаты включают кальцит, доломит и анкерит.
[4] м — мало (0 — 0,01%).
[5] р — редок (0,01 — 0,001%).
[6] Калиевый полевой шпат включает ортоклаз и микроклин.

В общем все породы пояса из округа Кёр-д'Ален представлены тремя литологическими типами вместе с их переходными разностями: кварцитом, аргиллитом и карбонатной породой. Обычно там, где породы подверглись гидротермальному изменению в виде осветления, придающего литологическое подобие всему разрезу, граница между главными типами осадочных пород может быть нанесена с точностью до 100 футов. Хотя при этом известно, что породы, близкие к карбонатам, относятся к формации Уоллес, однако формация Реветт представлена главным образом толстослоистым кварцитом. Самым обычным литологическим типом формации Уоллес является тип, приближающийся

к аргиллиту и карбонатной породе, в то время как литологический тип формации Сент-Реджис является обычно кварцитом и аргиллитом (переслаивание). Указанные литологические типы должны рассматриваться как крайние разновидности пород, в то время как обычные породы являются лишь переходными, приближающимися к «кварциту» и «аргиллиту» разновидностями, что надо иметь в виду при употреблении этих терминов. Термины «карбонатная порода» или «известняк и доломит» применяются по отношению к некоторым слоям формации Уоллес. Такие термины, как «кварцит», «серицитовый кварцит», «известковистый кварцит» и т. д., применяющиеся к различным породам пояса, можно считать точно отвечающими составу этих пород. Хоббс и др. [10] указывают, что в некоторых местах породы формации Уоллес могут называться известняками. Употребление термина «аргиллит» может привести к ошибке, но термин этот следует сохранить, поскольку он употребляется в округе в силу давней традиции. Однако в данной работе термин «аргиллит» является синонимом более точных терминов «серицитовый сланец» и «филлит».

Интересны некоторые особенности текстур пород пояса. Обычны первичные текстуры: волноприбойные знаки, трещины усыхания, обломки аргиллита в кварците, фациальное сочленение слоев. Как правило, отмечаются такие диагенетические черты, как пятнистая текстура и изогнутая слоистость; встречаются также конкреции. Обычны вторичные текстуры, как будинированные изолированные участки более компетентных слоев и выполненные трещины растяжения в компетентных слоях. Всюду, за исключением компетентных слоев, отмечается кливаж осевой плоскости и скалывания; почти везде также имеется сланцеватость.

Генетическая классификация минералов, приведенных в табл. 2, видимо, указывает на их докембрийское образование. Не будучи по времени связанными с палеоценовым [30] рудообразованием, они неблагоприятны в качестве индикаторов. Поэтому закономерное пространственное распределение этих минералов относительно рудных столбов, являющееся результатом простого совпадения, представляется неправдоподобным. Оно может иметь место только при концентрации минералов в горизонтах, благоприятных для отложения руд.

Индикаторы среди минералов пояса

Главные минералы. Наблюдения, сделанные в данном исследовании, согласуются с заключением Ренсома и Кэлкинса [21], что серицитовые кварциты наиболее благоприятны для образования крупных рудных тел. Кварц, серицит и карбонаты — три

главные составные части осадочных пород пояса; эти минералы перечислены в порядке их распространенности. Вследствие повсеместного нахождения и изобилия кварца определение его объемного содержания в породах определялось по оставшемуся после определения содержания других минералов объему, отнесенному к кварцу.

Грубые определения содержания серицита в стенках очистных выработок и в сечениях пустых жил показали, что его количество в боковых породах рудных столбов редко превышает 30—40% (от общего объема). Это определение было затем проверено систематическим опробованием по простиранию жил Саншайн «*A*» Хэнгинг-Уол и Саншайн «*B*» на горизонте 3100 рудника Саншайн (фиг. 4,13 и табл. 3). Опробование на содержание серицита было выполнено путем учета выходов пород разного типа по 10-футовым интервалам в обеих стенках выработки и определения количества этого минерала в каждом типе пород.

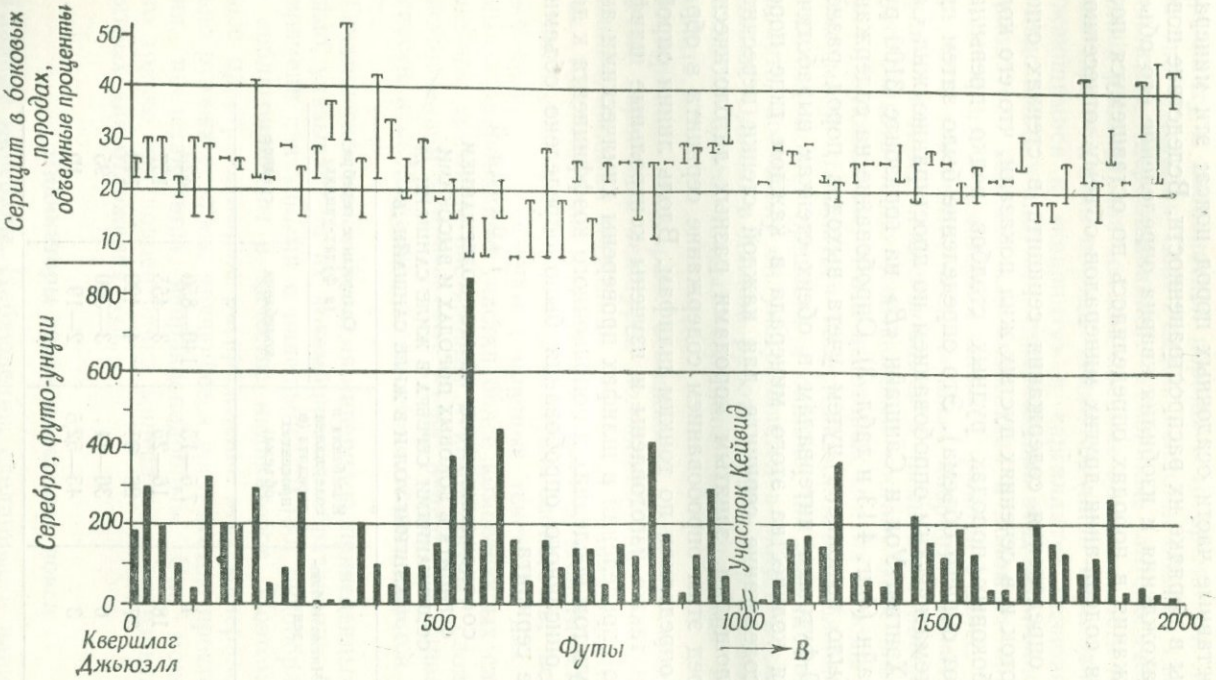
Затем содержание серицита для каждой стенки пересчитывали по площадям, занятым породами разных литологических типов. Перед этим опробованием содержание серицита в образцах пород определили по тонким шлифам. Вдоль линии опробования были также изготовлены и изучены контрольные шлифы, а несколько определений в шлифах проверены химическими анализами. С учетом последних и поправочного коэффициента к данным выше описанного опробования было определено объемное содержание серицита.

Таблица 3

СООТНОШЕНИЕ МЕЖДУ НИЗКИМ СОДЕРЖАНИЕМ СЕРИЦИТА В БОКОВЫХ ПОРОДАХ И ВЫСОКИМИ СОДЕРЖАНИЯМИ СЕРЕБРА В ЖИЛЕ САНШАЙН „*A*“ ХЭНГИНГ-УОЛ И В ЖИЛЕ САНШАЙН „*B*“

Число наблюдений	Колебания в содержании серицита (в процентах объема)	Содержание серебра (в футах-унциях)	
		колебания	среднее
4	7,5—15	140—850	329
18	16—25	3—455	157
37	26—35	4—420	149
6	36—44	3—300	95
3	45—52,5	2—19	10

Рассмотрение результатов сопоставления показывает, что если серицита будет менее 35%, то условия для формирования руд можно считать благоприятными; поэтому серицит признан



Ф и г. 4. Жила Саншайн, горизонт 3100.

Показано содержание серебра в футоунциях и содержание серицита в боковых породах. Наблюдения выполнены для 10-футовых сечений, через 25 футов вдоль по простиранию. Футоунции являются произведением опробованной мощности жилы на величину содержания серебра в унциях.

отрицательным индикатором. Вообще неблагоприятным рудным горизонтом является та группа слоев, которая содержит больше серицита. Это не исключает условий, при которых такие слои могут оказаться благоприятными. Например, согласно Робинсону (устное сообщение), переслаивание слоев серицитового кварцита мощностью приблизительно в 1 фут со слоями аргиллита мощностью 1—4 дюйма создает благоприятную для рудоотложения текстуру осадочных пород. Поэтому вследствие внезапных смен фаций, что обычно в породах, развитых в округе, на серицит как индикатор не всегда можно полагаться.

Всюду, где боковые породы богаты карбонатами, даже при наличии в некоторых местах интенсивной минерализации руда отсутствует. Установлено, что присутствие в слое или в особенности в группе слоев пород в пределах Серебряного пояса более 30 объемных процентов кальцита, доломита или анкерита указывает на невероятность наличия близрасположенной руды. Иначе говоря, разности с низким содержанием карбонатов более благоприятны как вмещающие породы, чем комплексы, содержащие более 30% карбонатов. Это обстоятельство может быть признано отрицательным признаком локализации руды, и карбонаты следует рассматривать как отрицательные индикаторы.

Высокое содержание кварца делает слой пригодным для отложения руды. Литологически наиболее благоприятными для рудоотложения боковыми породами являются породы, которые содержат около 86% кварца, 7% серицита, 3% карбоната и 2% акцессорных минералов (все соотношения объемные). Очевидная тенденция пород, богатых серицитом и карбонатом, препятствовать отложению руды лучше всего объясняется физической природой минералов, сообщающих породам, находящимся под влиянием сжатия, способность деформироваться более пластически; при этом образуется меньше капиллярных и субкапиллярных трещин.

Акцессорные минералы. Табл. 2 показывает распределение в осадочных породах акцессорных минералов; однако распределение в них хлорита и турмалина не может быть ясно представлено в форме таблиц.

Ренсом и Кэлкинс [21] показали, что зеленые слои Сент-Реджис близ контакта с породами формации Уоллес содержат хлорит, а Вагнер [33] установил, что хлорит является красящим веществом зеленых слоев формации Сент-Реджис к югу от округа Кёр-д'Ален. В 11 образцах зеленой породы Сент-Реджис, которые были изучены автором, обнаружен хлоритовый пигмент, содержание которого доходит до 2,5%. При этом, хотя и были обнаружены эпизодические прожилки с кристаллами хлорита величиной в 1 *мм*, большинство чешуек этого минерала было

менее 0,1 *мм* в диаметре. Оптические свойства этого темнозеленого хлорита приведены в табл. 7. По всему разрезу пород пояса большая часть мелкого, рассеянного биотита превращена в хлорит, вероятно при диагенезе или до отложения.

Ренсом и Кэлкинс [21] описали турмалин по всему разрезу пород и указали, что он более обилен в аргиллитах. Его эвгедральные и вообще беспорядочно ориентированные кристаллы встречаются повсюду, но, как установлено, много его только в аргиллитах (фиг. 11). В центре Серебряного пояса в области, протягивающейся от рудника Кёр-д'Ален, через Саншайн, обычны слои, относительно обильные турмалином (более 1%) в горизонте близ контакта пород формаций Сент-Реджис-Уоллес (фиг. 6). Один слой мощностью более 5 футов, содержащий более 25% турмалина, был отмечен вблизи шахты Силвер-Саммит на горизонте нижней штольни. Во многих других местах округа, где проводилось опробование, эта зона с относительно обильным турмалином не была найдена.

Вдоль горизонта, богатого турмалином, не было обнаружено никакой руды. Этот стратиграфический горизонт примерно эквивалентен горизонту, относительно богатому хлоритом и расположенному также на контакте отложений Сент-Реджис—Уоллес или близ него. Он был опробован интервалами от рудника Саншайн и далее в восточном направлении к Монтане. Зона, в которой находится хлоритовая порода, была большей частью непрерывной, хотя в некоторых местах не найдено ни хлорита, ни большого количества турмалина. Очень ориентировочно можно полагать, что зона с относительно обильным турмалином перекрывает многие из известных рудных столбов Серебряного пояса. Однако, повидимому, между слоями с турмалином и рудоносными структурами не существует убедительных пространственных или генетических связей. Вместе с тем этот вывод нельзя считать окончательным, и в дальнейшем может возникнуть необходимость выяснения вероятного значения распределения турмалина на рудоносность. Установлено его широкое распространение в малых количествах во всех формациях пояса как в округе Кёр-д'Ален, так и в местах, удаленных от него на 20 миль. В этом количестве он, вероятно, диагенетического происхождения. Возникает вопрос только относительно происхождения его концентраций, превышающих 1%.

МИНЕРАЛЫ ОСНОВНОЙ ДАЙКИ

Монцонитовые интрузивы округа были описаны Ренсомом и Кэлкинсом [21], которые считали их меняющимися по составу от сиенитов до диоритов. Ренсом и Кэлкинс описали также дайки диабазов и лампрофиров, минералогический состав и структуры

которых в деталях охарактеризованы Джонсом [11], Шенноном [25*е* и 26*а*] (табл. 1).

На площади Серебряного пояса, закартированной Шенноном и Мак-Коннелом [27], единственно известными изверженными породами являются дайки диабазов и лампрофиров, имеющие незначительное площадное распространение. В рассматриваемой части Серебряного пояса, между сбросами Осборн и Биг-Крик, единственно наблюдаемой изверженной породой является отчетливая непрерывная дайка диабазов, которая тянется по всей длине Серебряного пояса и параллельна по простиранию некоторым из больших жил (фиг. 3). Херши [9*а*] утверждает, что дайки диабазов моложе жил и генетически не связаны с рудой. Местные геологи рассматривают диабазовые дайки как позднерудные. Их изменение может быть обусловлено рудообразующими растворами. Конечно, в деталях нет строгой и выдержанной пространственной связи между дайками и рудой, хотя Шеннон [25*е*] утверждает широкую, в масштабе округа, тесную ассоциацию даек с жилами.

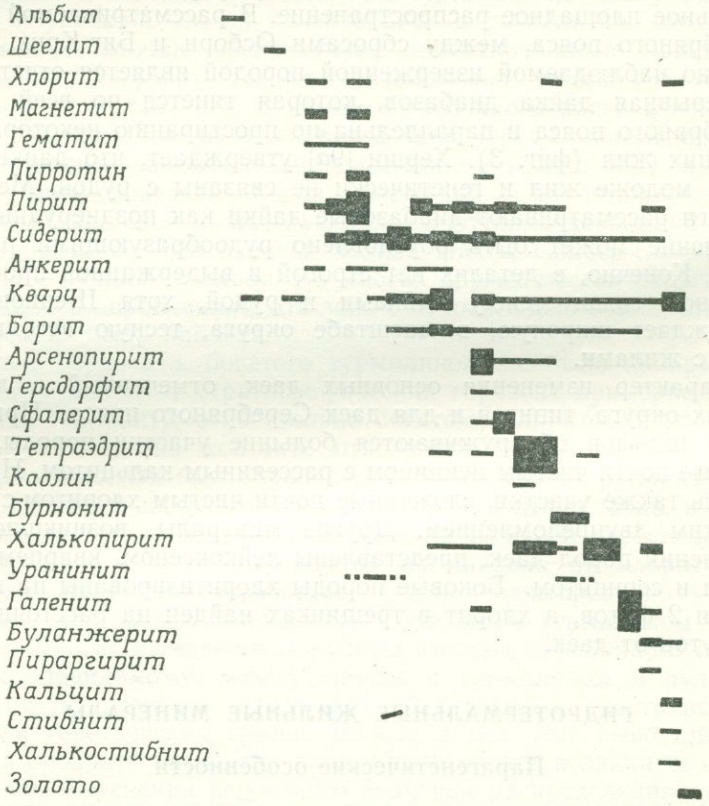
Характер изменения основных даек, отмеченный в других местах округа, типичен и для даек Серебряного пояса. При изучении шлифов обнаруживаются большие участки породы, сложенные почти чистым пеннином с рассеянным кальцитом. Наблюдались также участки, сложенные почти чистым хлоритом с более высоким двупреломлением. Другие минералы, возникшие при изменении пород даек, представлены лейкоксеном, кварцем, эпидотом и серицитом. Боковые породы хлоритизированы на протяжении 2 футов, а хлорит в трещинках найден на расстоянии до 15 футов от даек.

ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЕ ЖИЛЬНЫЕ МИНЕРАЛЫ

Парагенетические особенности

Можно считать, что история гидротермального процесса округа Кёр-д'Ален разделяется на следующие три стадии (от самой ранней до самой молодой): 1) стадия изменения, выражающаяся в осветлении пород, 2) карбонатно-кварцевая стадия и 3) сульфидная стадия. Структурные взаимоотношения и пространственные данные о распределении рудообразующих минералов поддерживают уверенность в том, что эти стадии разделяются интервалами времени, в течение которых растворы были неактивными, и что эти интервалы были гораздо более продолжительными, чем сами стадии. Участки отложений продуктов отдельных стадий со временем постепенно сужались. Растворы каждой стадии, в общем, следовали по тем же самым каналам, хотя из этого правила имеются исключения. Такое заключение

подтверждается как данными литературных источников, так и изучением, хотя предложенное при этом деление процесса рудообразования на стадии отличается от сделанного ранее установленными сочетаниями минералов и конечными выводами.



Фиг. 5. Парагенетическая диаграмма некоторых гидротермальных жильных минералов округа Кёр-д'Ален.

Наиболее полные парагенетические описания руд произведены Разором [22] для рудника Саншайн и Уиллардом [36] для рудника Поларис. Такие описания были выполнены и многими другими исследователями, но изменчивый характер руд округа помешал единому их изучению, охватывающему все гидротермальные минералы. Фиг. 5 демонстрирует попытку обобщить известные в настоящее время взаимоотношения рудообразующих минералов округа с указанием места в их последовательном образовании. Диаграмма составлена по средним данным из описания последо-

вательности выделения минералов в литературе, включая наблюдения настоящей работы. Поскольку никем не выдвинута схема однозначной последовательности выделения минералов, а также вследствие неясности описания вопрос требует дальнейшего обсуждения. Опущены также минералы, которые автором не рассматриваются как гидротермальные. На диаграмме толщина горизонтальных линий отражает число статей (от 1 до 9), в которых описано положение минералов в последовательности выделения каждого минерала. (Составлено по данным следующих авторов: Ренсом и Кэлкинс [21], Херши [9*b*], Рэй [23], Эмплеби и Джонс [31], Вальдшмидт [32], Шеннон [25*h*], Разор [22], Уайтинг [35], Андерсон Р. [2], Уиллард [36], Шеннон [26*b*], Соренсон [28] (среднее), Тарлоу и Райт [29], Робинсон [24].)

Хотя эта диаграмма представляется местами противоречивой, об общем ходе процесса можно судить по утолщениям линий. Если обобщить эти данные и работы других исследователей, то можно наметить следующую общую последовательность минералообразования: хлорит-магнетит-пирит-гематит-сидерит, анкерит, кварц, арсенопирит, сфалерит, тетраэдрит-халькопирит-каолин, тетраэдрит-халькопирит-хлорит и галенит.

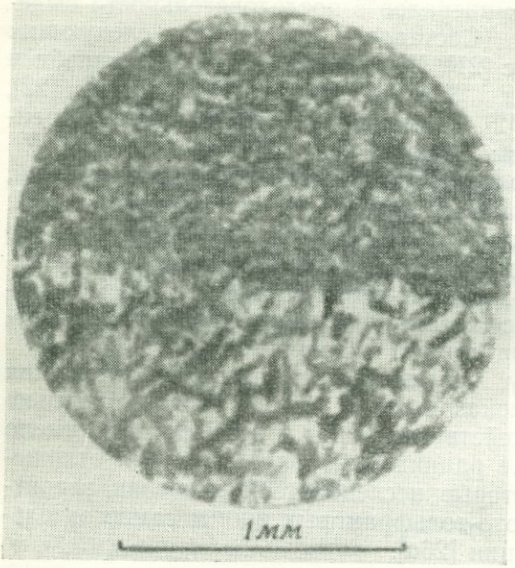
Следует иметь в виду, что повторные периоды отложения большинства минералов, показанных на фиг. 5, являются только кажущимися, так как в действительности в этих случаях имело место переотложение более ранних минералов во время отложения более поздних. Некоторые исследователи отметили вероятность приуроченности золото-вольфрамовых жил к самостоятельному периоду минерализации [26*a*].

Стадия изменения, выражающаяся в осветлении пород

Фаза осветления. Впервые Разор [22] привлек внимание к гидротермальному осветлению пород округа Кёр-д'Ален. Он отметил, что в Серебряном поясе расстояние, на которое гидротермальные растворы проникли в боковые породы жил, заметно по уменьшению окраски пород до более бледных цветов, например пурпуровые породы формации Сент-Реджис изменены до бледно-зеленых. Он назвал это изменение серицитизацией и утверждал, что это умягчило породы, подготовив их таким образом для более поздней сульфидной минерализации. Позднее Шеннон, Мак-Коннел [17, 27], Уиллард [36] и Соренсон [28*a*, *b*] описали интенсивную серицитизацию как наиболее важное явление процесса осветления. Эти авторы не упоминали о каком-либо родстве между этим серицитом и серицитом, который описал Линдгрен [15] в качестве составной части пород пояса. Вагнер [33], работая южнее округа Кёр-д'Ален, разделил серицитизацию на две стадии: более раннюю, региональную, и более позднюю,

являющуюся результатом воздействия гидротермальных растворов.

С другой стороны, Шеннон [25*h*] указал на то, что серицит округа регионален; его образование предшествует отложению руд и никаким образом не связано с ними. Гейл [7] предполагал, что осветление могло быть результатом тех же процессов, которые были причиной силицификации и пиритизации пород, и избегал утверждения, будто осветление вызвано серицитизацией. Гипотеза гидротермальной серицитизации, высказанная Разором и разработанная другими исследователями, была принята в округе до тех пор, пока Мак-Леллан [18] не отметил, что превращение железа и других второстепенных окрашенных компонентов в карбонаты железа было самым важным процессом, обусловившим осветление участков. Его работа заронила сомнение относительно значения гидротермальной серицитизации и вызвала оживленную дискуссию. Дискуссию открыл Митчем [19], который указал, что некоторые слои аргиллитов представляют почти чистый серицит, и выразил сомнение в том, что колебание в содержании серицита было результатом гидротермального изменения. Хоббс и др. [10] поддержали более старый взгляд, но допускали, что многие из аргиллитов содержали в себе весь материал, необходимый для образования развитого в них серицита; того же мнения придерживался и Соренсон [28*c*], который указывал, что нет никаких данных, обосновывающих гипотезу о большом привносе калия во время осветления пород.



Фиг. 6. Слоистый контакт между осветленным слоем, богатым доломитом (верхний) и темно-зеленым слоем, богатым турмалином (нижний). Образец взят близ контакта между формациями Уоллес и Сент-Реджис.

Эта проблема сходна с той, которая была сформулирована Грейтоном и Мак-Кинстри [8] для округа Поркьюпайн. Эти авторы пришли к выводу о том, что очень трудно, если не невоз-

можно, обнаружить различие между «гидротермальным» и «региональным» изменением породы в этой области. Было сравнительно изучено 10 шлифов из осветленных и неосветленных контактов в формациях Уоллес, Сент-Реджис и Причард — большей частью из Серебряного пояса. Были также сравнены 20 образцов разных литологических типов осветленных и неосветленных пород путем изучения шлифов, рентгенограмм порошка и проведения химических анализов (табл. 4). В дополнение к этому были количественно минералогически изучены сотни образцов боковых пород. Фиг. 6, 7, 10, 11 и 14 показывают результаты некоторых из этих наблюдений.

Исследование показало, что осветление является самой ранней стадией гидротермального процесса, как это было установлено еще Разором [23]. Вместе с тем выявлено, что растворы, проникавшие в боковые породы по ранним трещинам, разрушали пигментные минералы пород. Разрушенными пигментными минералами пород формации Сент-Реджис оказались гематит и в меньшей мере магнетит, а в породах формаций Причард и Уоллес — углеродистое вещество и в меньшей мере магнетит.



Фиг. 7. Образец из формации Уоллес, показывающий слоистость, нарушенную во время складкообразования.

Темные слои представлены большей частью серицитом, а пигментом является рассеянный пирит в виде пентагональных додекаэдров. Осветленные слои — кварцитовые.

Этот процесс уменьшил интенсивность окраски пород до бледных оттенков. Лишь турмалин противостоит такому осветлению, и там, где порода содержит его примерно более 0,7% по объему, она остается неосветленной, окрашенной в зеленовато-серый до темнозеленовато-серого цвета, в зависимости от степени концентрации турмалина (фиг. 6). Хлорит в осадочных породах также противостоит процессу осветления и обычно разрушен лишь частично, причем порода сохраняет яблочно-зеленый цвет.

Углеродистое вещество, очевидно, выносится полностью. Когда оно в породах является главным пигментом, цвет пород изменяется при нагревании на воздухе до 450° С.

Железо из разрушенных железосодержащих пигментных минералов, вероятно, превращено в пирит, который в рассеянном

виде обнаруживается всюду в осветленных породах, хотя следует отметить, что пирит вообще очень распространен во всех породах, кроме формации Сент-Реджис. Если превращение железа в пирит происходит приблизительно на месте разрушения минералов, то создается очень тонкое распыление пирита. Вместе с тем происходит значительная миграция железа и часть этого металла, обильного в породах формации Сент-Реджис, может быть, была перенесена в породы формации Уоллес, как на это обратил внимание Соренсон [28*e*]. Пирит образует эвгедральные кристаллы пентагонально-додекаэдрической и кубической формы, колеблющиеся по величине от 0,002 до 18 *мм* и более. Тонко рассеянное распределение его придает породе серый, неосветленный вид (фиг. 7 и 11). Такая пигментация зависит как от степени тонкости, так и от относительного содержания пирита в породе. Пирит в количестве, приблизительно превышающем 0,8 объемных процентов, при размере его кристаллов меньше 0,01 *мм* обусловливает неосветленный вид породы.

Таблица 4

ХИМИЧЕСКИЕ АНАЛИЗЫ ЧЕТЫРЕХ СХОДНЫХ ПО СТРУКТУРЕ АРГИЛЛИТОВ ИЗ СЕРЕБРЯНОГО ПОЯСА

Окислы	Неосветленные		Осветленные	
	Уоллес	Сент-Реджис	Уоллес	Сент-Реджис
K_2O	6,27	7,28	5,14	7,34
Na_2O	1,16	0,30	0,29	0,35
MgO	3,10	0,57	0,55	0,31
Fe_2O_3	1,06	7,09	0,89	0,79
FeO	2,65	0,68	1,00	0,49
C[1]	0,83	—	—	—

Отношение FeO к Fe_2O_3 в неосветленных аргиллитах формации Уоллес не определялось. Их окраска определяется присутствием органического вещества.

[1] Углерод в виде органического вещества.

Шеннон и Мак-Коннел [27] закартировали осветленные зоны в Серебряном поясе, показав их отношение к структурам (фиг. 2). Соренсон [28] подчеркнул, что рудные столбы вероятнее обнаружить в сильно осветленных породах. Если сильное осветление означает сильную серицитизацию, то участки с обильным серицитом должны быть благоприятными для рудоотложения. В действительности, как указано выше, в Серебряном поясе существует почти прямо противоположное правило. В породах пояса

серицитизация региональна и в общем она не связана с проявлением гидротермального осветления пород. Единственная серицитизация, имевшая место при гидротермальном процессе в стадию осветления пород, связана с изменением хлоритового пигмента в некоторых слоях пород. Породы, которые подверглись процессу изменения в стадию осветления, но имеющие все еще темную окраску, вследствие избытка в них пирита или турмалина, были прежде закартированы как неосветленные.

Резюмируя, надо сказать, что термин «осветление» лучше всего характеризует описываемую гидротермальную стадию, так как в этом процессе окрашивающие минералы были удалены или превращены в другие минералы светлой окраски. Так как при этом окислы железа превращаются в пирит, то пиритизация — наиболее ярко выраженный процесс на данной стадии. В большинстве осветленных пород не обнаруживается увеличения в содержании серицита по сравнению с неосветленными породами, а там, где отмечено некоторое увеличение его из-за превращения в серицит небольшого количества хлорита, оно незначительно по отношению к региональному содержанию этого минерала в породах пояса. Нет никаких данных, позволяющих связать осветление пород с относительно слабой силицификацией, имевшей место в некоторых местах вдоль карбонатно-кварцевых жил.

Изменение в виде осветления пород, как правило, локализовано в сильно смятых и нарушенных сбросами участках. Вероятнее всего, что сильно осветленные зоны широко очерчивают рудоносные участки Серебряного пояса, потому что они определяют положение ранних трещин, доступных растворам, вызывающим осветление и подчиненным направлениям более поздних трещин вплоть до послерудных. Следовательно, старые структуры во время рудоотложения могут обновляться во все позднейшие периоды подвижек и быть более открытыми, чем новые более молодые трещины.

Определение пористости дает величину, равную 1,89% для осветленного аргиллита, и 0,73% для осветленного кварцита. Однако этих данных недостаточно для того, чтобы сделать заключение о значении этих величин для рудообразования путем сравнения их с данными табл. 2.

Что касается распределения пирита, то оказалось, что его больше вдоль стенок большинства жил, чем на некотором расстоянии от них (фиг. 11 и 14); вместе с тем не было установлено никаких твердых правил о его размещении относительно рудных столбов.

Хлоритовая фаза. Зоны хлоритизированных пород формации Сент-Реджис обнажены в руднике Атлас восточнее Серебряного

пояса и к югу от сброса Осборн. Эти зоны пересекают слоистость пород и грубо параллельны сбросам. Такие условия нахождения хлорита были описаны Соренсоном [28*a*, *b*], который считал, что хлорит, сопровождаемый магнетитом и спекуляритом, составлял наиболее ранние проявления гидротермально-жильной минерализации в округе.

Мак-Леллан приписал происхождение хлорита из рудника Атлас реакции растворов, содержащих кремнезем, с сидеритом и серицитом. Он сделал вывод, что этот минерал является в основном силикатом алюминия и железа, но с меньшим содержанием магнезии. Этим хлорит отличается от того хлорита, который является пигментом некоторых слоев пород (табл. 7).

Хоббс и др. [10] описали серию параллельных хлоритизированных зон, находящихся к востоку от Серебряного пояса, подкрепив мнение Соренсона о том, что эта хлоритизация является наиболее ранней, подтверждением чему служит замещение хлорита серицитом.

Возможно, что хлорито-пиритовые месторождения на отводе Фил-Шеридан близ Келлога, которые были описаны Херши, также принадлежат к этому генетическому типу.

Образцы из рудника Атлас, изученные автором, показали, что хлорит является минералом изменения боковой породы, который на некоторых участках полностью заместил серицитовый материал цемента между зернами кварца; хлорит заместил также карбонаты боковой породы. На контакте кварцево-сидерито-анкеритовых жил некоторое количество хлорита было перекристаллизовано вместе с другими минералами боковой породы. На некоторых участках хлорит ассоциирован с обильным рассеянным пиритом, характерным для осветленных измененных пород, тогда как на других участках он ассоциирован с магнетитом.

Возможно, что данная хлоритизация генетически тесно связана с процессом осветления пород формации Сент-Реджис, поскольку она как будто сопровождает миграцию и переработку железа, содержащегося в обильном гематите среди свежих пород формации Сент-Реджис. Ассоциация гематита с магнетитом и хлоритом, как полагает Соренсон, подтверждает заключение о том, что, может быть, эта хлоритизация является слабым выражением процесса осветления. Поскольку такая ранняя гидротермальная хлоритизация является, вероятно, фазой гидротермального процесса осветления пород, ассоциация хлорита и пирита будет отвечать промежуточной стадии между слабой хлорито-магнетитовой фазой и сильной пиритовой фазой осветления. Таким образом, описываемая хлоритизация и осветление являются, вероятно, существенно одновременными.

В Серебряном поясе эта фаза гидротермального изменения проявлена слабо. Продукты этой фазы здесь могут представлять довольно редкие гематит и магнетит в некоторых прожилках и магнетит в жиле Коппер рудника Саншайн.

Карбонатно-кварцевая стадия

Общее описание. Карбонатные жилы значительно более обильны в Серебряном поясе, чем в большинстве других частей округа [4]. Чаще всего существует следующая последовательность минералообразования в этой стадии: сидерит, анкерит и кварц плюс второстепенный барит, хотя, вероятно, имеются исключения и порядок выделения минералов некоторыми исследователями рассматривается иначе (фиг. 5). В Серебряном поясе большинство карбонатно-кварцевых жил обнаружено в породах, измененных в стадию осветления.

Растворы, несущие карбонат железа, проникли как в трещины, вдоль которых был отложен более ранний пирит замещения, так и в более поздние трещины. Эти растворы привели к замещению вмещающих пород вдоль трещин и зон разломов, вследствие чего возникли жилы замещения, выполненные главным образом сидеритом и остатками несколько перекристаллизованных вмещающих пород. В меньшей мере происходило выполнение трещин как внутри этих жил, так и на коротком расстоянии в пустотах боковых пород. В кристаллах раннего пирита обычны трещины, выполненные сидеритом. Возможно, что рассеянный сидерит выделился впереди фронта замещения, образовав вкрапленные зоны в боковых породах жил на расстоянии от 0 до 80 футов (фиг. 14). Со временем эти растворы становились богаче кальцием и магнием и отлагался анкерит. В некоторых образцах анкерит содержит тонко проросший кальцит, показывающий, что ион кальция был в этих местах в избытке в минералообразующих растворах. Затем в растворах стало больше кремнезема и образовался кварц.

Все промежутки времени между фазами карбонатно-кварцевой стадии были краткими. Фазы, вероятно, непосредственно переходили одна в другую. Трещины в раздробленных минералах, выполненные минералами той же или более поздней фазы, незакономерная грубая слоистость, параллельная плоскостям жил, и отсутствие совершенных кристаллов — все указывает на почти непрерывное движение в трещинных зонах в процессе карбонатно-кварцевой стадии минералообразования.

Продвижение фронта замещения карбонатом показано на фиг. 9. Здесь тонкий серицито-кварцевый цементирующий материал кварцита замещен первым. Отмечена некоторая перекристаллизация и сопровождающая ее ограниченная миграция

компонентов большинства минералов боковой породы. Местами обнаружен оставшийся турмалин в скоплениях на кристаллических гранях сидерита, который выглядит так, как если бы он продвигался с кристаллическим фронтом в условиях, когда другие минералы боковой породы были растворены. В одном образце из жилы Янки-Герл был отмечен серицит, перекристаллизованный в трехмиллиметровые кристаллы мусковита. Точно так же наблюдались различные стадии превращения серицитового кварцита в жильный кварц. Чрезвычайно трудно найти образцы карбоната без загрязнения их минералами боковой породы, количество которых обычно превышает 5%.

Жильные тела имеют форму разветвляющихся, висячих, сложных, линзообразных и даже птигматитовых трещин. Мощности отдельных жил очень колеблются и обычно бывают меньше 2 футов, редко превышая 3 фута. Мощность сложных жил иногда в совокупности превышает 10 футов. Крустификация в жилах отсутствует. Типичной внутрижильной структурой является «лестничное» выделение кварца по трещинам скола и растяжения среди массивных жил карбоната.

Главными минералами этой стадии, в порядке убывающего количества, являются сидерит, кварц, анкерит, кальцит и барит.

Карбонаты. Большое количество термических анализов и 14 химических анализов карбонатов Серебряного пояса обнаружили существенные колебания в химическом составе сидерита и анкерита (фиг. 12, табл. 5). Химические анализы были выполнены для характерных по составу образцов, которые могут являться эталонами при интерпретации кривых термического анализа проб карбонатов Серебряного пояса. Термические анализы были выполнены множественным дифференциальным методом, описанным Керром и Калпом [12, 14].

Интересно отметить, что содержание железа и магния во всех исследованных сидеритах Серебряного пояса попадает в интервал двух образцов, отобранных и проанализированных Шенноном в других частях округа. Кроме того, Шеннон [25*h*] привел анализы четырех образцов жильного доломита, то есть минерала, в котором магния больше, чем железа. В Серебряном поясе жильный доломит вовсе не обнаружен. Единственный гидротермальный жильный кальцит, найденный в Серебряном поясе в образце анкерита из рудника Силвер-Саммит, представлен в малых количествах и тонко пророс анкеритом и сидеритом, так что содержание кальцита в нем составляет всего лишь около 20%.

Значительные усилия были затрачены для того, чтобы установить картину закономерного распределения сидерита и анкерита разных составов по отношению к рудным столбам. При этом никакой закономерности не было обнаружено. Соренсон [28*c*]

Таблица 5

ХИМИЧЕСКИЕ АНАЛИЗЫ СИДЕРИТА И АНКЕРИТА

Образцы	Молекулярные количества			
	Fe^{++}	Mg^{++}	Mn^{++}	Ca^{++}
Сидериты				
Северная жила, рудник Кёр-д'Ален	0,888	0,031	0,081	Следы
Северная жила Поларис, рудник Саншайн [1]	0,880	0,033	0,087	Следы
Сидеритовая жила, рудник Кёр-д'Ален	0,885	0,035	0,073	0,007
Жила Саншайн, рудник Саншайн	0,868	0,041	0,089	следы
Жила Силвер-Синдикейт, рудник Саншайн	0,873	0,048	0,078	следы
Жила Янки-Герл, рудник Саншайн	0,866	0,052	0,077	0,006
Сидеритовая жила, рудник Кёр-д'Ален	0,852	0,061	0,083	0,004
Жила № 3, рудник Силвер-Саммит	0,835	0,063	0,093	0,008
Жила Саншайн, рудник Саншайн	0,827	0,077	0,096	Следы
» » » »	0,842	0,082	0,070	Следы
Жила Силвер-Саммит, рудник Силвер-Саммит	0,826	0,084	0,085	0,005
Жила Честер, рудник Силвер-Доллар [1]	0,822	0,107	0,068	0,003
Разор, рудник Саншайн	0,859	0,045	0,087	0,009
Шеннон, округ Кёр-д'Ален	0,911	0,031	0,052	0,006
» » »	0,785	0,132	0,074	0,009
Анкериты				
Жила Честер, рудник Силвер-Доллар*	1,176	0,662	0,162	2,060
» » » » »	1,155	0,596	0,249	3,090
Шеннон, округ Кёр-д'Ален	1,274	0,520	0,206	1,990
» » »	1,415	0,463	0,122	1,833

Молекулярные количества вычислены, принимая сидерит как (Fe, Mg, Mn, Ca) CO_3 и анкерит как $2CaCO_3 \cdot (FeMn)\ CO_3 \cdot MgCO_3$. В анкерите Fe+Mg+Mn и Ca приняты за две молекулы каждый; высокое значение кальцита является результатом прорастания минерала кальцитом.

[1] Кривые термического анализа показаны для этих образцов на фиг. 12.

пишет, что светлоокрашенные карбонаты обычно книзу постепенно переходят в сидерит, который, по его мнению, является наиболее благоприятным жильным минералом для руды. Статистически это обобщение правильно, так как почти во всех опробованных местах сидерита было больше, чем анкерита. Но необходимо отметить, что некоторые наиболее глубокие и богатые рудные столбы содержат также много и анкерита. В двух жилах (Мерджер «*Д*» и Коммодор-Тракстон) анкерит является единственным карбонатным минералом.

Кварц. В Серебряном поясе обнаружено два типа кварца, принадлежащего к этой стадии минерализации. Один из них является перекристаллизованным кварцем вмещающих пород, из которых сопровождающие его минералы были в основном выщелочены. В таких случаях наблюдаются постепенные переходы между ним и фактически неизмененным серицитовым кварцитом. Этот кварц, повидимому для того, чтобы заполнить трещины кливажа в карбонатах и тесно прорастать с ними, должен был мигрировать на расстояния, измеряемые сантиметрами. Второй тип кварца, хотя, вероятно, и имел источником те же самые вмещающие породы, мигрировал дальше на различные неопределенные расстояния. Оба эти типа не всегда отличимы друг от друга. Перенесенный кварц чаще молочный, тогда как перекристаллизованный кварц может быть просвечивающим до прозрачного. Молочный кварц содержит много жидко-газовых включений (10^8 до 10^9 на $см^3$), диаметр которых колеблется от 0,5 до 1,4 микрона. Почти весь кварц этой стадии обнаруживает многие признаки сильного напряжения, такие, как, например, деформированные кристаллы, грубая сланцеватость, сложное двойникование и трещины сдвига, выполненные раскристаллизованным кварцем.

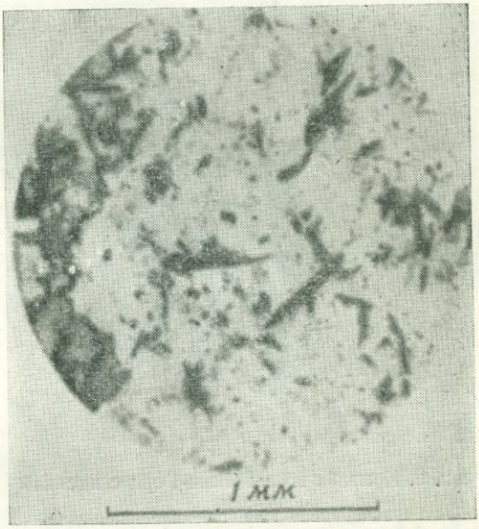
Растворы на протяжении кварцевой фазы этой стадии проникали, вероятно, в боковые породы жил на расстоянии до 100 футов, но единственным материалом, привнесенным в боковые породы, было небольшое количество кремнезема, в результате чего появилась пятнистая силицификация пород на расстоянии нескольких футов от жил. Однако признаки ограниченной перекристаллизации и местной короткой миграции компонентов при образовании кварца и серицита отмечены на большом расстоянии от жил. Также зарегистрированы резкие выделения кварца вокруг кристаллов пирита, похожие на выделения, описанные Кнопфом [13] и образующиеся в результате давления. Однако никакой отчетливой закономерности в распределении жильного кварца по отношению к руде установлено не было.

Барит. Это редкий минерал в жилах Серебряного пояса, но он довольно обилен к востоку от пояса [10]. Хотя барит встре-

чается в небольших количествах в разных местах Серебряного пояса, он был отмечен только в жиле № 3 (фиг. 3) и в тесно ассоциированных с нею структурах.

Рудные минералы сульфидной стадии

Общее описание. Превалирующая последовательность отложения поздних сульфидов, обнаруженных в Серебряном поясе, представлена следующим образом (могут быть некоторые отклонения): арсенопирит-герсдорфит, сфалерит, тетраэдрит, бурнонит, халькопирит-пирит, галенит и буланжерит - пираргирит. Время отложения прустита неизвестно, но он, вероятно, одновременен с пираргиритом. Другие минералы, возможно относящиеся к этой группе и обнаруженные в разных местах округа, в Серебряном поясе не были встречены (табл. 1). Близкая во времени последовательность выделения перечисленных минералов может быть благоприятной для попытки использования поздних сульфидов в качестве индикаторов серебряной руды.



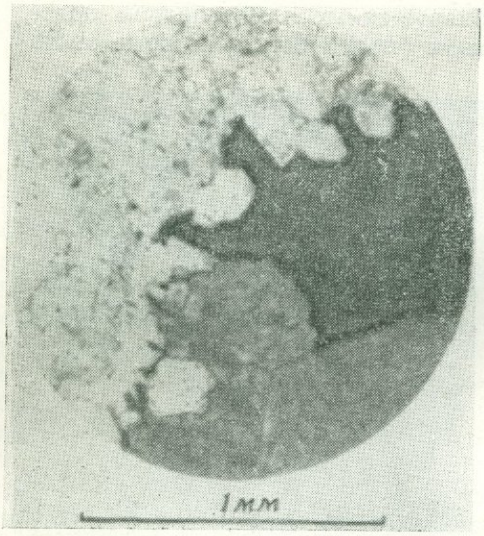
Фиг. 8. Замещение арсенопиритом серицитового кварцита висячего бока жил Саншайн-Футуол (сидерит слева).

Герсдорфит, бурнонит, буланжерит, прустит и пираргирит редко встречаются в рудных столбах и они очень редки или совсем отсутствуют вне рудных столбов, а их распределение представляется спорадическим.

Второстепенные выделения уранинита, вероятно, были отложены во время сульфидной стадии [24, 29]. Автор не иссследовал его распределения, потому что эти выделения подробно изучались другими. Однако, повидимому, уранинит не является индикатором для серебряной руды.

Арсенопирит. Разор [22] описывает арсенопирит как сильно растресканный и замещенный тетраэдритом. Андерсон [2] описывает его в тесной ассоциации с тетраэдритом. Вне Серебряного пояса на руднике Стенли Шеннон [25] отметил арсенопирит не

в самих жилах, а в качестве обычной составной части боковых пород этих жил. В Серебряном поясе этот минерал чаще находится в серицитовых кварцитах боковой породы, чем замещающим жильный кварц и карбонат. Обычное нахождение арсенопирита удивительно хорошо иллюстрируется фиг. 8. Большая часть арсенопирита внутри жил заместила обломки боковой породы. Этот минерал находится в боковых породах большинства наиболее богатых рудных столбов Серебряного пояса, а именно, столбов жил Саншайн «*A*» (жилы Хенгингуол и Футуол), Саншайн «*B*», «06», Честер, Янки-Герл и № 3. Кроме того, он развивается и по другим жилам, в которых известны богатые рудные столбы, за исключением жилы № 2 рудника Силвер-Саммит и жил лежачего бока рудника Саншайн на горизонте 3700. В обоих случаях эти структуры тесно связаны с рудосодержащими структурами и могут соединяться с ними кверху или книзу по падению. Они также могут намечать и самостоятельные рудоносные структуры.

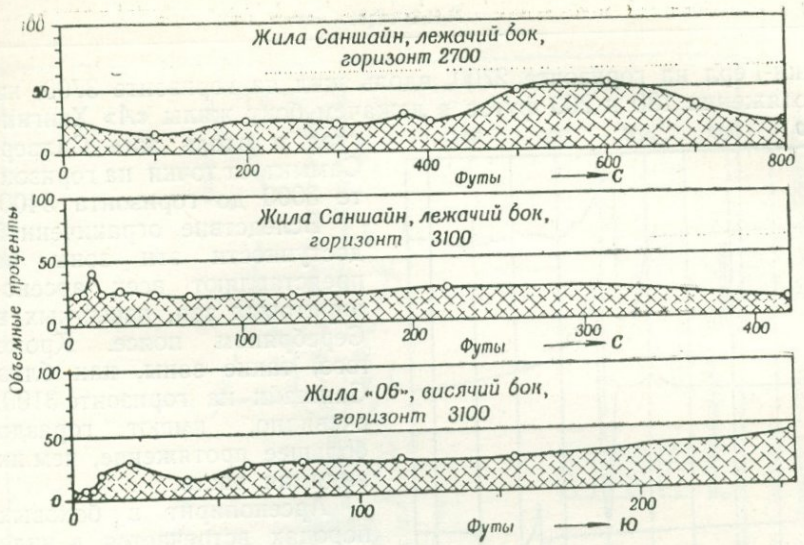


Фиг. 9. Контакт жилы Янки-Герл с висячим боком.

Виден фронт замещения сидеритом, замещающего сначала серицит и тонкозернистый кварц цементирующего материала кварцита (слева).

Арсенопиритовые зоны изображены на фиг. 13 и 14. Они большей частью узки, хотя и проникают в боковые породы на расстояния, колеблющиеся от нескольких миллиметров до 80 футов и более. На указанное расстояние они распространяются в боковых породах рудоносных жил напротив рудных столбов, а также на протяжении до 300 футов выше по падению жилы и на расстояние до 500 футов по ее простиранию. Арсенопиритовая зона, вскрытая в квершлаге Джьюэлл и на протяжении 170 футов в лежачем боку жилы «*A*» Хенгингуол (фиг. 13 и 14), залегает в трещинной зоне, которая является, вероятно, продолжением жилы «*A*» Футуол. Это место находится, по крайней мере, в 500 футах от ближайшего известного рудного участка этой жилы.

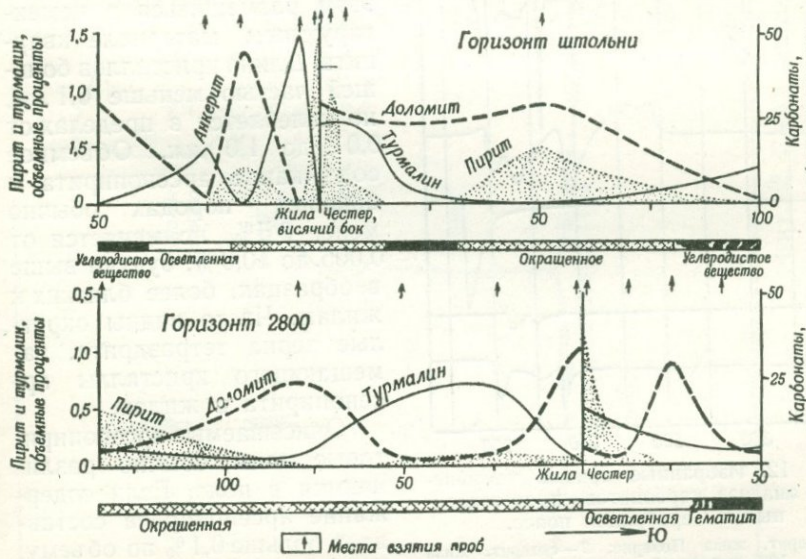
Зоны арсенопирита, обнаруженные в Серебряном поясе, известны в следующих местах: на горизонте 3100, вдоль жилы



Фиг. 10. Опробование на серицит по поперечным сечениям в боковых породах жил рудника Саншайн.

Все образцы взяты в формации Сент-Реджис, а пунктирные линии представляют неосветленные зоны.

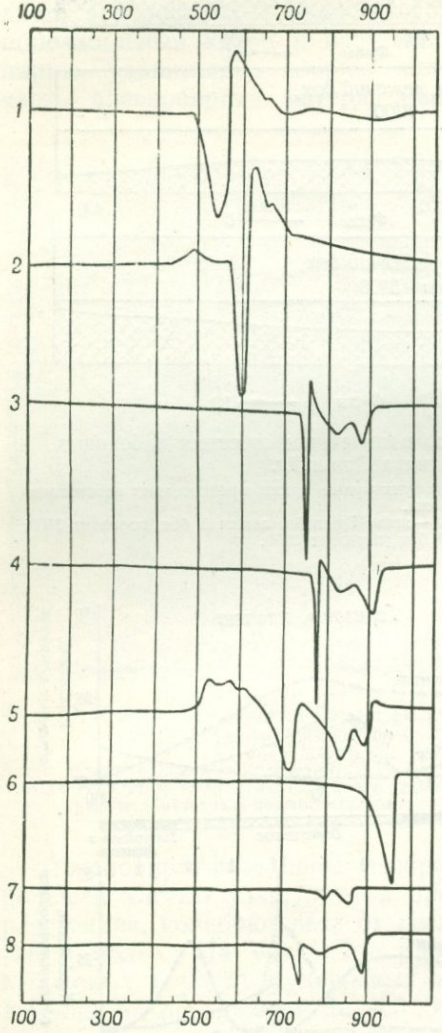
1 — жила Саншайн, лежачий бок, горизонт 2700; *2* — жила Саншайн, лежачий бок, горизонт 3100; *3* — жила „06", висячий бок, горизонт 3100.



Фиг. 11. Опробование по поперечным сечениям боковых пород в жиле Честер рудника Силвер-Доллар.

Полосы под кривыми показывают измененные зоны. Черные зоны являются неизмененными, где главный пигмент представлен либо углеродистым веществом или гематитом, тогда как в „окрашенных" зонах они отсутствуют и пигментом является пирит и турмалин или турмалин.

Янки-Герл на горизонте 2700, вдоль жил на горизонте 3700, на протяжении 130 и 200 футов в лежачем боку жилы «А» Хенгингуол и вдоль жил Силвер-Саммит от точки на горизонте 3000 до горизонта 3400.



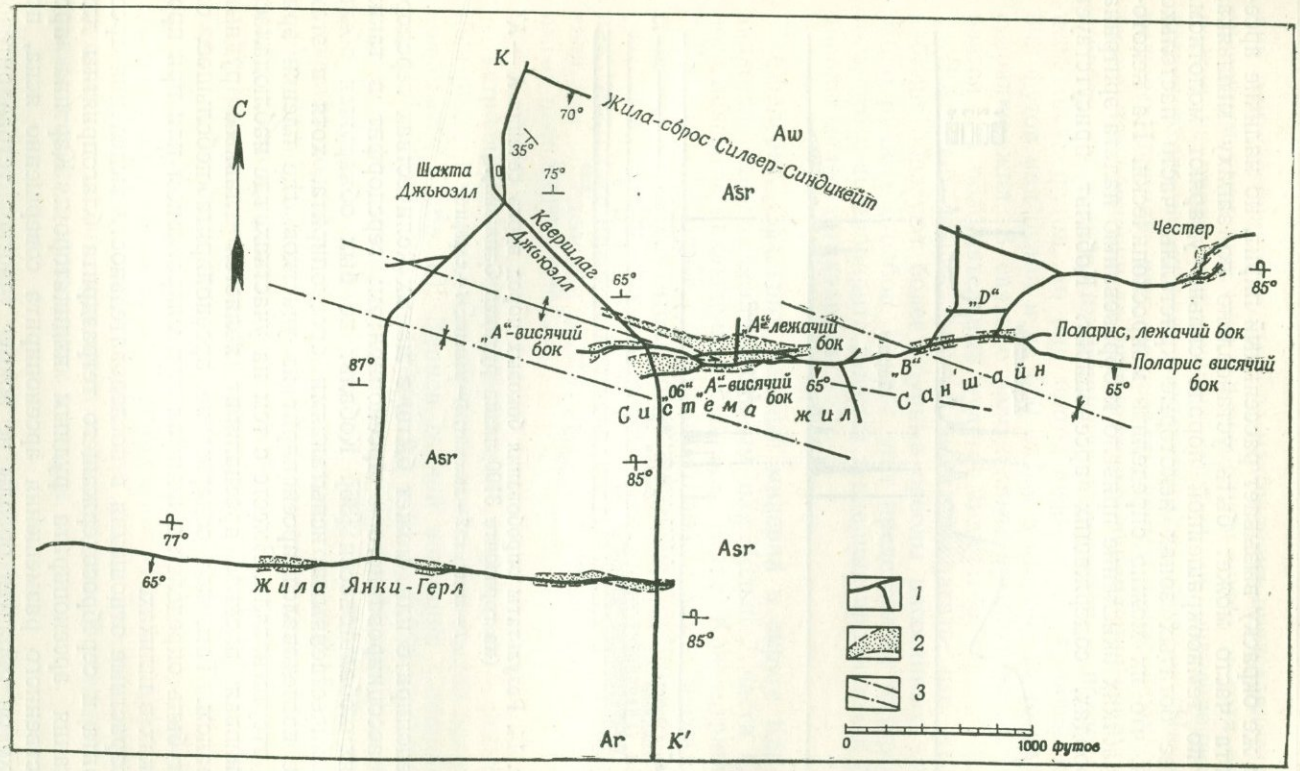
Фиг. 12. Избранные кривые термического анализа карбонатов, представленных в Серебряном поясе.

1 — сидерит, жила Поларис; *2* — сидерит, жила Честер, 10% пирита; *3* — анкерит, жила Честер; *4* — анкерит и кальцит, жила Честер; *5* — анкерит, жила Янки-Герл, >1,5% молекулярного количества Fe^{++}, 15% тетраэдрита; *6* — формация Уоллес, 40% кальцита; *7* — формация Уоллес, 30% доломита; *8* — формация Уоллес, 40% анкерита.

Вследствие ограниченной доступности эти зоны не представляют всех арсенопиритовых зон, известных в Серебряном поясе. Кроме того, такие зоны, как близ Саншайн на горизонте 3100, очевидно, имеют гораздо большее протяжение, чем их видимая часть.

Арсенопирит в боковых породах встречается в виде рассеянных тонкозернистых, обычно игольчатых эвгедральных кристаллов, которые замещают кварцит и аргиллит, предпочитая при этом размещаться в цементирующем материале кварцита. Длина кристаллов большей частью меньше 0,1 *мм*, но колеблется в пределах от 0,01 до 1,0 *мм*. Объемное содержание арсенопирита в боковых породах обычно менее 0,5%, но меняется от 0,005 до 10,0%, будучи выше в образцах, более близких к жилам. Часто видны округлые зерна тетраэдрита, замещающего кристаллы арсенопирита в жилах.

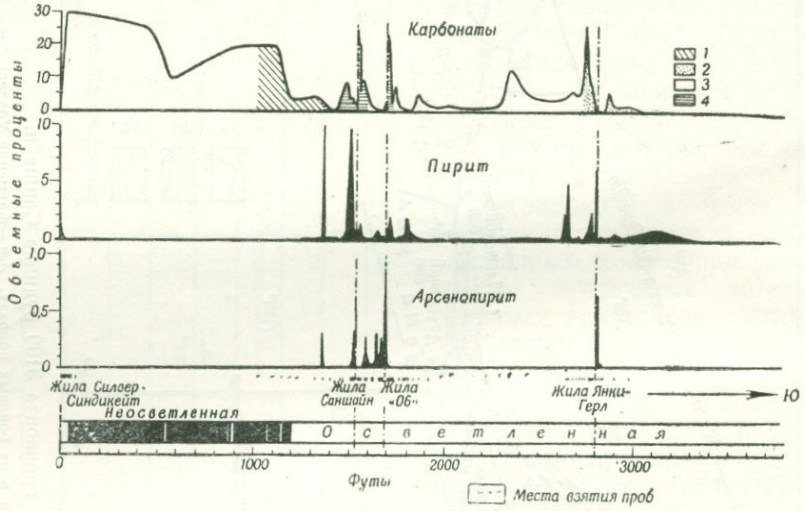
Описываемые арсенопиритовые зоны обычно различаются в поле. Если содержание арсенопирита составляет больше 0,1% по объему, то осветленная боковая порода, содержащая арсенопирит, приобретает окраску от бледносерой до темносерой.



Фиг. 13. План горизонта 3100 рудника Саншайн.

Показывает местонахождение жил и арсенопиритовых зон в их боковых породах. *Aw* — формация Уоллес; *Asr* — формация Сент-Реджис; *Ar* — формация Реветт;
1 — штреки и квершлаги; *2* — зоны арсенопирита; *3* — оси складок.

Такую же окраску вызывает рассеянный пирит, но наличие арсенопирита часто может быть установлено по запаху мышьяка, когда по темноокрашенной породе сильно ударяют молотком. В более богатых зонах некоторые кристаллы часто настолько велики, что их можно определить макроскопически. На некоторых участках окисление привело к образованию налета эритрина на породах, содержащих арсенопирит. Кобальт присутствует



Фиг. 14. Результаты опробования боковых пород вдоль сечения $K - K'$ (на горизонте 3100 плана рудника Саншайн).

1 — анкерит; *2* — доломит; *3* — кальцит; *4* — сидерит.

в арсенопирите или, может быть, в малых количествах герсдорфита, ассоциированного с арсенопиритом; герсдорфит в таких случаях кобальтоносен [36]. Кобальт не был обнаружен обычными качественными испытаниями арсенопирита, хотя в этом случае исследовался арсенопирит из участков, где пленки эритрина отсутствовали. Вместе с тем на участках, где наблюдалась эритриновая пленка, арсенопирит является главным рудным минералом. Там, где содержание арсенопирита небольшое, он может быть определен в шлифах под микроскопом или при протолочках в шлихах.

Возрастные отношения в последовательности выделения арсенопирита и серебросодержащего тетраэдрита благоприятны для признания арсенопирита рудным индикатором. Картина пространственного размещения арсенопирита совершенно ясна, поскольку он образует ореолы не вокруг участков тетраэдритовой минерализации, а скорее вокруг концентраций этой минерализа-

ции или серебряной руды. Его нахождение представляется ограниченным этим родством в Серебряном поясе, и хотя он встречается не около всех рудных столбов, он определенно развивается около нескольких самых богатых столбов. На горизонтальных планах или на вертикальных поперечных сечениях видно, что оболочки арсенопиритовых вкраплений вокруг рудных столбов неширокие, их мощность колеблется в пределах лишь нескольких футов, но они протягиваются, по крайней мере, до 300 футов над рудой и на 500 футов в сторону от руды по простиранию жил. В связи с изложенным арсенопирит рассматривается как положительный рудный индикатор.

Возникает вопрос, можно ли предполагать, что мышьяк и кобальт образуют более крупные ореолы рассеянных элементов около рудных столбов. Вопрос этот представляет интерес ввиду того, что у арсенопирита имеется тенденция проникать в боковые породы далее тетраэдрита.

Сфалерит. Сфалерит, важный минерал в округе Кёр-д'Ален, является, однако, незначительным для большей части Серебряного пояса, за исключением рудника Галена. Концентрации этого минерала, связанные с рудными столбами или с массами руды, достаточно богаты, чтобы быть признанными именно рудными столбами. Вследствие ограниченного и спорадического нахождения сфалерита пространственное распределение его как указателя для определения положения серебро-свинцовых рудных тел имеет небольшую ценность.

Тетраэдрит. Серебросодержащий тетраэдрит — самый важный рудный минерал Серебряного пояса. Его состав значительно колеблется (табл. 6). Записи горной компании Саншайн показывают колебание в отношении Ag к Sb от 0,066 до 0,430. Годовые средние значения этого отношения за 10 лет для жильной системы Саншайн варьируют от 0,122 до 0,358. Концентраты Саншайн содержат в среднем висмута около 0,1% и мышьяка около 2,0%. Висмут, вероятно, находится в тетраэдрите так же, как и часть мышьяка.

Тетраэдрит наблюдался во всех «опробованных точках»[1] вдоль рудоносных жил в 150 футах от рудных столбов. Далее, на некотором расстоянии вдоль жилы, он распространен беспорядочно, присутствуя в одних местах и отсутствуя в других. Такая картина наблюдается в рудоносных жилах непосредственно над рудными столбами, под ними и вблизи них. Тетраэдрит найден также в жилах, признанных пустыми.

[1] Под опробованными точками подразумеваются пятифутовые отрезки жилы.

Таблица 6

АНАЛИЗЫ СЕРЕБРОСОДЕРЖАЩЕГО ТЕТРАЭДРИТА

(в процентах)

Источник	Рудник	Cu	Sb	S	Ag	Fe	As	Pb	Zn	Bi	Hg
Шеннон	Хипотек	37,70	26,81	26,49	Следы	5,13	Следы	0	3,87	Следы	—
Разор	Саншайн	33,70	25,90	24,10	5,75	5,05	1,18	0,20	—	—	—
Ренсом и Кэлкинс	Поларис	Есть	Есть	Есть	Есть		Есть				Есть
Уиллард	»	—	—	—	—	—	0,76	—	—	—	Нет
Горная компания Саншайн	Саншайн	26,2	26,1	—	11,21	—	—	—	—	—	—
Горная компания Саншайн	»	10,7	6,0	—	0,67	—	0,85	(Загрязненный образец)			

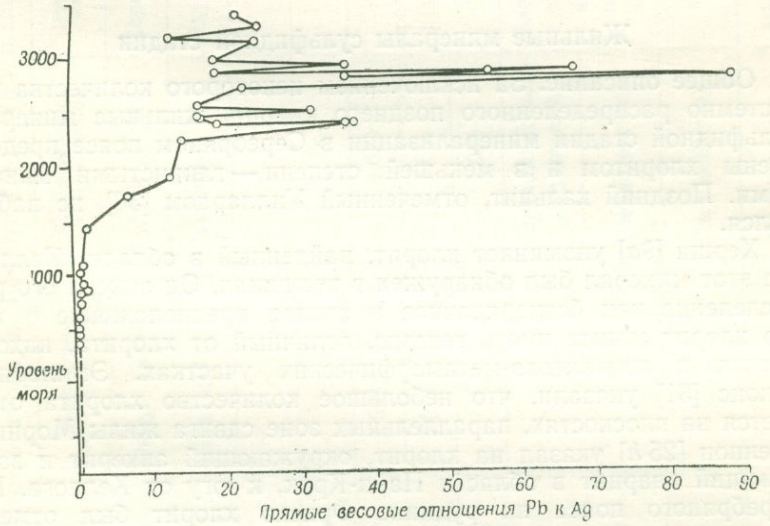
Вывод Шеннона и других о том, что содержание серебра в тетраэдрите уменьшается к востоку и западу от рудника Саншайн [27], отчасти справедлив, но богатый серебром тетраэдрит из рудника Силвер-Саммит оказывается исключением, заслуживающим внимания.

С некоторыми ограничениями представляется, что тетраэдрит встречается в плоскости жил вокруг рудных столбов в ореолах радиусом 150 футов. Однако тот факт, что он может находиться также на расстоянии до 5000 футов от рудных столбов, серьезно понижает ценность всякой его находки как индикатора рудного столба. В этом смысле благоприятным может считаться непрерывное проявление тетраэдрита по простиранию жилы на 50—100 футов. Хотя представительность тетраэдрита как рудного индикатора в настоящее время не может быть вполне оценена, тем не менее дальнейшая сосредоточенная статистическая работа в этом направлении может привести к полезным результатам.

Халькопирит и пирит. Халькопирит слабо распространен в Серебряном поясе, но в беспорядочно разбросанных участках он содержится в равных или даже в несколько больших количествах, чем тетраэдрит. Вне рудных столбов халькопирит редко встречается в количествах больших, чем тетраэдрит; распределен он спорадически. За исключением жил рудника Силвер-Саммит, он очень редок вне рудных столбов. Внутри же рудных столбов, так же как и вне их, не замечается никаких закономерностей в распределении этого минерала, однако в общем он более распространен в рудных столбах к востоку от рудника Саншайн.

Поздний пирит в некоторых образцах может быть отличим от раннего пирита стадии осветления пород, хотя попытки сопоставить различные кристаллические формы этих двух видов пирита оказались безрезультатными. Вероятно, более поздний пирит гораздо менее обычен, чем ранний пирит. В обсуждении описанных выше закономерностей распределения пирита последний, таким образом, не разделялся.

Галенит. На руднике Саншайн уже давно было признано, что галенит образует как бы крышу на рудных столбах. Дархам (устное сообщение) отметил, что при прослеживании рудного



Фиг. 15. Диаграмма, показывающая галенитовую крышу на рудных столбах системы жил Саншайн.

столба кверху увеличение в содержании галенита часто указывает на близость верхнего окончания столба. Эта вертикальная зональность хорошо иллюстрируется в системе жил Саншайн, где весовые отношения Pb к Ag достигают 89 : 1 в верхних горизонтах и снижаются до 0,5 : 1 в нижних горизонтах (фиг. 15). Это также подтверждается составом рудных столбов жилы Честер рудника Саншайн. Такая галенитовая крыша встречена у вершин рудных столбов, находящихся как у поверхности или близ нее, так и в столбах с вершинами, располагающимися более чем на 3000 футов ниже поверхности.

В некоторых местах опробования в рудных столбах галенит не обнаруживается. Вне рудных столбов в жилах его распределение

спорадическое и незакономерное. Местами в жилах близ рудных столбов он отсутствует, но зато его можно найти на расстоянии 2000 футов от рудного столба. Галенит установлен также в жилах, которые рассматриваются как свободные от рудных столбов.

Золото в округе Кёр-д'Ален, вероятно, наиболее позднее минеральное образование. Точная минеральная ассоциация золота в рудах Серебряного пояса не выяснена. Поскольку анализами концентратов из системы жил Саншайн установлено, что с глубиной количество золота уменьшается, оно может быть связано с галенитом.

Жильные минералы сульфидной стадии

Общее описание. За исключением некоторого количества бессистемно распределенного позднего кварца, жильные минералы сульфидной стадии минерализации в Серебряном поясе представлены хлоритом и в меньшей степени — глинистыми минералами. Поздний кальцит, отмеченный Уиллардом [36], не наблюдался.

Херши [9*a*] упоминает хлорит, найденный в области Келлога, где этот минерал был обнаружен в трещинах. Он описал его распределение как беспорядочное и сделал предположение о том, что хлорит может иметь генезис, отличный от хлорита, находящегося в контактово-метаморфических участках. Эмплеби и Джонс [31] указали, что небольшое количество хлорита отмечается на плоскостях, параллельных зоне сдвига жилы Морнинг; Шеннон [25 *h*] указал на хлорит, окружающий анкерит и замещающий кварцит в области Пайн-Крик, к югу от Келлога. Вне Серебряного пояса на руднике Фриско хлорит был отмечен в одноименной жиле. Вполне возможно, что вышеуказанные находки генетически аналогичны тем, которые описаны ниже.

Хлорит сульфидной стадии большей частью тонкозернист (около 10 микрон) и обычно входит в породу в качестве незначительной составной части в смеси тонкозернистых минералов. Материал этого рода может значительно варьировать в составе. Он меняется от типа оливково-зеленого, фактически не обнаруживающего плеохроизма, до типа, обладающего сильным плеохроизмом (табл. 7).

Минерал богат железом и имеет низкое двупреломление. Для образца, возможно, того же типа хлорита из области Пайн-Крик Шеннон [25*h*] приводит следующий анализ:

SiO_2	21,56%	MgO	8,62%
Al_2O_3	20,44%	CaO	0,10%
FeO	39,40%	H_2O	9,88%

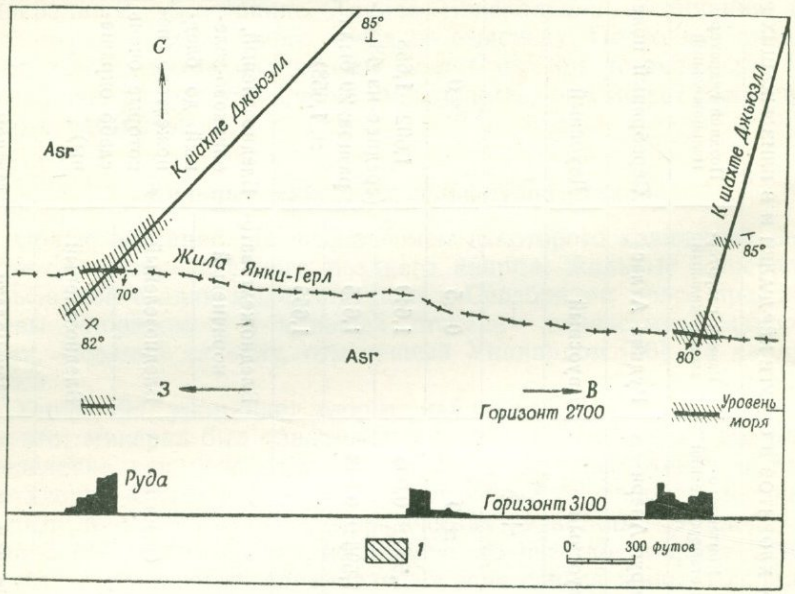
Таблица 7

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ ХЛОРИТОВ В ОКРУГЕ КЁР-Д'АЛЕН И В БЛИЗЛЕЖАЩИХ РАЙОНАХ

Генетический тип	Диагенетический	Контактово-метаморфический	Ранний гидротермальножильный	Поздний гидротермальножильный	Поздний гидротермальножильный
Местонахождение	Формация Сент-Реджис	Округ Авери	Рудник Атлас	Серебряный пояс	Пайн-Крик
Оптическая группа	Двуосный	Двуосный	Двуосный	Двуосный	Двуосный
Знак	+	+	—		—
$2V$	± 5	± 0	0—5	± 0	± 0
Показатели преломления	Np 1,602 ± 0,002	1,595 ± 0,003	1,649	1,602—1,658 (среднее из 48 образцов; 20 были ± 1,658)	Около 1,640—1,645
	Nm 1,602 ± 0,002	1,595 ± 0,003	1,655		
	Ng 1,607 ± 0,002		1,655		
Плеохроизм	*X* Голубовато-зеленый	Слабый	Бледножелтовато-коричневый	Бледнозеленый, оливково-зеленый до бледножелтого (некоторые очень слабо окрашены)	Бледнокоричневато-зеленый
	Y Голубовато-зеленый		Бледнозеленый		Голубовато-зеленый
	Z Красновато-коричневый		Бледнозеленый		Голубовато-зеленый
Исследователи	Митчем	Шеннон	Мак-Леллан	Митчем	Шеннон

Пространственное распределение хлорита. Поздний гидротермальный хлорит — редкий минерал Серебряного пояса. Он встречается в небольшом числе участков в скудных проявлениях. Ниже указаны места, где этот минерал был встречен.

1. В жиле Янки-Герл и в прилегающих к ней боковых породах на горизонте 2700 рудника Саншайн, над рудными столбами.



Фиг. 16. Выделения хлорита, рудник Саншайн, жила Янки-Герл.

Арсенопирит также встречается в узких зонах вдоль жил на горизонте 2700. Вверху — план горизонта 2700; внизу — вертикальная проекция ЗВ; *1* — участки развития хлорита; *Asr* — формация Сент-Реджис.

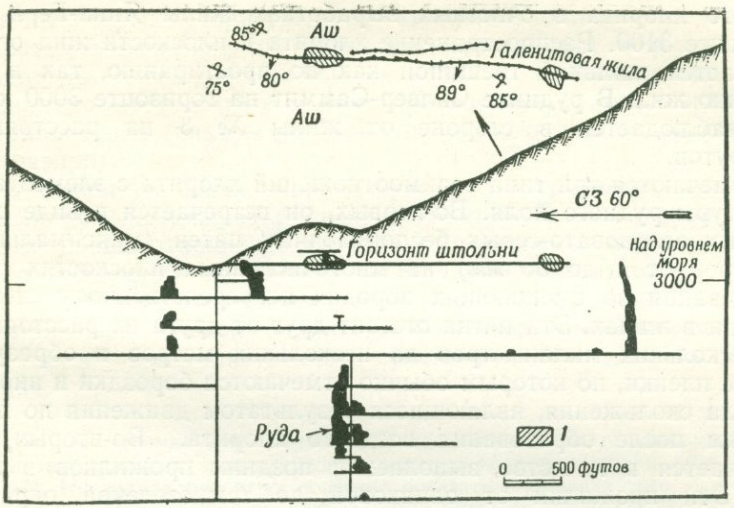
2. В руднике Силвер-Саммит над рудой на горизонте 600 и 3000, так же как в руде и близ нее на горизонте 3000 и ниже (фиг. 3).

3. Над рудными столбами на горизонте штольни в руднике Галена (фиг. 17).

4. На горизонте 2800 рудника Кёр-д'Ален как в жилах Американ-Силвер, так и в широких зонах в боковых породах. В висячем боку жилы «*B*» местами его можно обнаружить в трещинах и на плоскостях отдельностей пород на расстоянии до 1330 футов от жил (фиг. 18).

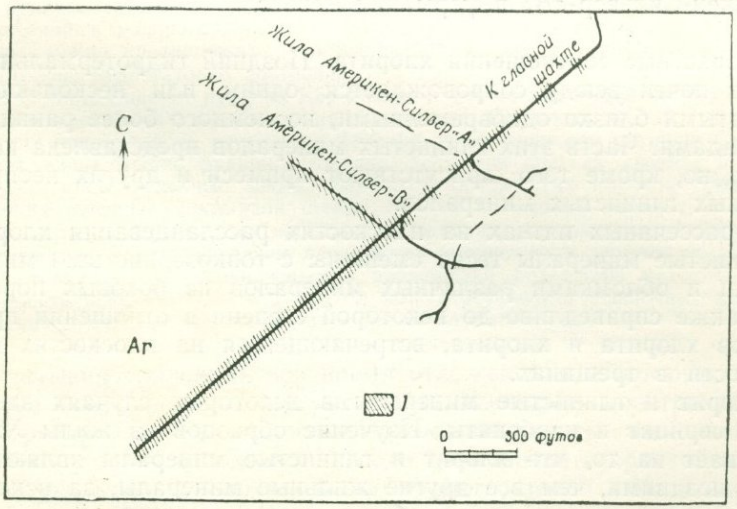
5. На горизонте 3100 в трещинах и на плоскостях отдельностей пород формации Реветт в висячем боку жилы Янки-Герл рудника Саншайн. Эти находки установлены в зонах, находящихся на следующих расстояниях, замеренных по направлению от жилы Янки-Герл: от 765 до 1515 футов и от 1765 до 2270 футов и более.

Перечисленные участки находок позднего гидротермального хлорита являются единственными, отмеченными в Серебряном поясе. Робинсон (устное сообщение) утверждал, что он видел



Ф и г. 17. Галенитовая жила.

Вверху — план горизонта штольни; внизу — вертикальная проекция СЗ 60°; *1* — участки развития хлорита; *Aw* — формация Уоллес.



Ф и г. 18. Жилы Американ-Силвер, рудник Кёр-д'Ален.

План горизонта 2800; *1* — участки развития хлорита; *Ar* — формация Реветт.

немного хлорита в очистных выработках жилы Янки-Герл на горизонте 3100. Распространение хлорита в плоскости жил ограничивается жильной трещиной как по простиранию, так и по падению жил. В руднике Силвер-Саммит на горизонте 3000 хлорит наблюдается в стороне от жилы № 3 на расстоянии 350 футов.

Отмечаются три типа взаимоотношений хлорита с элементами структуры рудного поля. Во-первых, он встречается в виде рассеянных зеленовато-серых беспорядочных пятен (максимальных размеров от 1 до 50 *мм*) на многочисленных плоскостях рассланцевания во вмещающих породах непосредственно у стенок жилы и в жилах. Эти пятна отстоят друг от друга на расстоянии от нескольких миллиметров до нескольких метров и образуют тонкие пленки, по которым обычно отмечаются бороздки и иногда зеркала скольжения, являющиеся результатом движения по плоскостям после образования позднего хлорита. Во-вторых, он встречается в качестве выполнения поздних прожилков в жилах. Эти прожилки от оливковой до темнозеленой окраски обычно имеют мощность, выраженную в долях миллиметра. В-третьих, поздний гидротермальный хлорит встречается в маленьких трещинах и на плоскостях отдельности в виде непрерывных темнозеленых пленок мощностью около 0,1 *мм*. Такие выделения проникают далеко в висячий бок жил Янки-Герл и Американ-Сильвер-«*B*» в формации Реветт.

Возрастные соотношения хлорита. Поздний гидротермальный хлорит почти всюду сопровождается одним или несколькими глинистыми близко одновременными, но немного более ранними минералами. Часть этих глинистых минералов представлена каолином, но, кроме того, присутствуют примеси и других неопределенных глинистых минералов.

В рассеянных пятнах на плоскостях рассланцевания хлорит и глинистые минералы тесно смешаны с тонкозернистыми минералами и обломками различных минералов из боковых пород. Это также справедливо до некоторой степени в отношении прожилков хлорита и хлорита, встречающегося на плоскостях отдельности в трещинах.

Хлорит и глинистые минералы в некоторых случаях замещают серицит и карбонаты. Изучение образцов из жилы № 3 указывает на то, что хлорит и глинистые минералы являются более поздними, чем все другие жильные минералы, за исключением, возможно, несколько более позднего кварца в друзах. Прожилки хлорита секут сфалерит в образце из жилы Фриско рудника Фриско. Имеются указания на то, что прожилки хлорита и глинистых минералов секут халькопирит в образцах из жилы № 3 Силвер-Саммит. Тетраэдрит занимает центральные

части некоторых хлоритовых прожилков. Скопления хлорита и глинистых минералов, окаймляющие халькопирит и тетраэдрит, наводят на мысль о реакционных каемках. Следовательно, возможно, что этот хлорит и ассоциированные с ним глинистые минералы тесно связаны во времени с отложением халькопирита и тетраэдрита.

На основании сказанного хлорит рассматривается как возможный положительный рудный индикатор. В этом случае возрастные взаимоотношения хлорита с рудными минералами являются подходящими. Однако пространственное отношение хлорита к рудным участкам не столь определенно. Оценка благоприятных и неблагоприятных факторов, касающихся закономерностей пространственного распределения хлорита, следующая.

1. Из пяти упомянутых случаев нахождения позднего гидротермального хлорита три занимают определенное положение по отношению к руде (фиг. 3, 16, 17). Последние, вероятно, особенно показательны ввиду того, что здесь хлорит встречается по простиранию жил над рудными столбами. Однако случай, относящийся к жиле № 3, указывает на то, что рудный столб может находиться в любом месте ниже наблюдавшегося хлорита на расстоянии от нескольких дюймов до 300 футов.

2. Наличие хлорита в жилах Американ-Силвер и в широких зонах их боковых пород не связано с известной рудой. Это также относится и к изолированным хлоритовым зонам в висячем боку жилы Янки-Герл на горизонте 3000 рудника Саншайн. Следует также подчеркнуть, что неизвестно никаких ограничений в распространении хлорита над рудой по вертикали. По этим данным можно предположить, что распределение хлорита относительно рудных столбов недостаточно постоянно.

3. В жиле Сидерит рудника Кёр-д'Ален в местах над рудой на расстоянии приблизительно в 300 футов хлорит отсутствует. Он также не наблюдался на участках над рудой на расстоянии 2400 футов от горизонта штольни Силвер-Саммит жилы Честер рудника Поларис. Хотя при поисках хлорита и были отобраны многочисленные пробы, однако в обоих этих случаях продукты окисления сидерита покрывали стенки трещин в боковых породах и могли закрыть хлорит. Все же эти наблюдения вновь подчеркивают отсутствие закономерностей в распределении хлорита по отношению к рудным столбам.

4. Возможно, что ограниченность наблюдений вследствие недостаточной доступности всех участков с хлоритом может обусловить ошибочные выводы о картине пространственного распределения хлорита.

Учитывая благоприятное время отложения и некоторые изложенные благоприятные аргументы относительно пространственного распределения хлорита, можно заключить, что наличие позднего хлорита в боковых породах карбонатно-кварцевой жилы может указывать на локализацию рудного столба либо в каком-то месте по падению или, может быть, на участке в пределах нескольких сот футов вдоль по простиранию жилы. Эта возможность будет более реальной, если жила имеет тенденцию продолжаться по простиранию, обладая достаточной трещиноватостью.

Мак-Коннел [17], описывая рудные месторождения Банкер-Хилл, отметил бледнозеленый минерал, который встречается на плоскостях отдельностей в руде и вне ее на расстоянии до 200 футов, образуя ореолы вокруг рудных тел. Соренсон [28*c*] упоминает очень поздний хлорит, образующий ореолы вокруг рудных тел Серебряного пояса. Минерал, на который ссылается Мак-Коннел, может быть хлоритом. Автор не встречал столь поздних хлоритов, но возможно, что минерал, о котором упоминали эти исследователи, представляет позднюю фазу формирования описанного здесь хлорита.

Выводы о генетических типах хлорита. Хлориты в целом в горнорудном районе Кёр-д'Ален генетически могут быть раскласcифицированы следующим образом: 1) хлорит в обломочном биотите, 2) диагенетический хлорит в некоторых пластах, 3) ранний гидротермальножильный, 4) контактово-метаморфический в интрузивах монцонита или близ них, 5) поздний гидротермальножильный хлорит и 6) хлорит, являющийся результатом изменения диабазовых и лампрофировых даек. Эти типы хлоритов перечислены в порядке их убывающего возраста, хотя последние три типа могут быть одновременными. Два типа обнаружены в Серебряном поясе: хлорит позднегидротермального происхождения и хлорит, являющийся результатом изменения основных даек.

Таксон, Аризона

ЛИТЕРАТУРА

1. Anderson A. L., Monzonite intrusion and mineralization in the Coeur d'Alene district, Idaho, *Econ. Geol.*, **44**, No. 3, p. 169—185 (1949).
2. Anderson R. J., Microscopic features of ore from the Sunshine mine, *Econ. Geol.*, **35**, No. 5, p. 659—667 (1940).
3. Blake W. P., Sheelite from Idaho, *Am. Journ. Sci.*, 3rd ser., **37**, p. 414 (1889).
4. Clark W. C., Coeur d'Alene mining region, *Min. and Min.*, **20**, p. 561—562 (1900).
5. Clayton J. E., The Coeur d'Alene lead-silver mines, *Eng. and Min. Journ.*, **45**, p. 108—109 (1888).
6. Finlay J. R., Mining industry of the Coeur d'Alene, *Am. Inst. Min. Met. Eng. Trans.*, **33**, p. 235—271 (1903).
7. Gale H. S., Geology of the „Dry Belt" adjacent to Big Creek, Coeur d'Alene mining district, Shoshone County, Idaho, Priv. rep. to the Sunshine, Bunker Hill and Sullivan and Hecla mining companies, 1936.
8. Graton L. C., McKinstry H. E., Outstanding features of Hollinger geology, *Canadian Inst. Min. Metallurgy Trans.*, p. 1—20 (1933).
9. Hershey O. H., *a*) Genesis of lead-silver ores in the Wardner district, Idaho, *Min. Scientific Press*, **104**, p. 750—753, 786—790, 825—827 (1912); *b*) Origin of lead, zinc and silver in the Coeur d'Alene, Idaho, *Min. Scientific Press*, **107**, p. 489—493, 529—533 (1913); *c*) Origin and sistribution of or ore in the Coeur d'Alenes, 1916.

10. Hobbs S. W., Wallace R. E., Griggs A. B., Geology of the southern third of the Mullan and Pottsville quadrangles, Shoshone County, Idaho, *U. S. Geol. Survey Pre. Rep.* (1950).
11. Jones E. L., Jr., A reconnaissance of the Pine Creek district, *U. S. Geol. Survey Bull. 710*, p. 1—36 (1919).
12. Kerr P. F., Kulp J. L., Multiple differential thermal analysis, *Am. Min.*, **33**, p. 387—419 (1948).
13. Knopf A., The Mother Lode system of California, *U. S. Geol. Survey Prof. Paper 157* (1929).
14. Kulp J. L., Kerr P. F., Improved differential thermal analysis apparatus, *Am. Min.*, **34**, p. 839—845 (1949).
15. Lindgren W., A geological reconnaissance across the Bitterrot range and the Clearwater mountains in Montana and Idaho, *U. S. Geol. Survey Prof. Paper 27* (1903).
16. Livingston D. C., University of Idaho, *School of Mines Bull. 2*, p. 37—39 (1919).
17. McConnel R. H., Bunker Hill ore deposits in complex fractures, *Eng. and Min. Journ.*, **140**, No. 8, p. 40—42 (1939).
18. McLellan R. D., Research report No. 2760, problem 247. Central Research Laboratory, American Smelting and Refining Company, Barber, N. J., 1947.
19. Mitcham T. W., A study of possible laboratory techniques of approach to an accessory mineral project on the Silver Belt, Coeur d'Alene district, Idaho, Master's thesis, Columbia University (1949).
20. Ransome F. L., Ore deposits of the Coeur d'Alene district, *U. S. Geol. Survey Bull. 260*, p. 274—303 (1905).
21. Ransome F. L., Calkins F. C., Geology and ore deposits of the Coeur d'Alene district, Idaho, *U. S. Geol. Survey Prof. Paper 62* (1908).
22. Rasor C. A., Silver mineralization in the Sunshine mine, Coeur d'Alene district, Idaho, Master's thesis, University of Idaho (1934).
23. Ray J. C., The copper beds of the Coeur d'Alene, *Min. Scientific Press*, **110**, p. 299—301 (1915).
24. Robinson R. F., Discussion of uraninite in the Coeur d'Alene district, Idaho, Econ. Geol., 45, No. 8, p. 818—819 (1950).
25. Shannon E. V., *a* — Secondary enrichment in the Calendonia mine, Coeur d'Alene district, *Econ. Geol.*, **8**, No. 6, p. 565—570 (1913); *b* — Some minerals from the Stanley antimony mine, *Am. Min.*, **3**, p. 23—27 (1918); *c* — Linarite and leadhillite from Idaho, *Am. Min.*, **4**, p. 93 (1919) [1]; *d* — Anglesite from the Coeur d'Alene district, *Am. Journ. Sci.*, 4th ser., **47**, p. 287—292 (1919) [2]; *e* — Petrography of some lamprophyric dike rocks of the Coeur d'Alene mining district, Idaho, *U. S. Nat. Mus. Proc.*, **57**, p. 475—495 (1919) [3]; *f* — Notes on anglesite, anthrophyllite, calcite, datolite, sillimanite, stilpnomelane, tetrahedrite and triplite, *U. S. Nat. Mus. Proc.*, **58**, p. 437—453 (1920) [1]; *g* — Boulangerite, bismutoplagionite, naumannite and a silver-bearing variety of jamesonite, *U. S. Nat. Mus. Proc.*, **58**, p. 589—607 (1920) [2]; *h* — The minerals of Idaho, *U. S. Nat. Mus. Bull. 131* (1926).
26. Shonon P. J., *a* — Geology and ore deposits near Murray, Idaho, *Idaho Bur. Min. and Geol. Pamph. 47* (1938); *b* — Bedding vein deposits near Murray, Idaho, In ore deposits as related to structural features, Newhouse, p. 159—160 (1942).
27. Shonon P. J., McConnel R. H., The Silver Belt of the Coeur d'Alene district, Idano, *Idaho Bur. Min. and Geol. Pamph. 50* (1939).
28. Sorenson R. E., *a* — Deep discoveries intensity Coeur d'Alene activities, *Eng. and Min. Journ.*, **148**, No. 10, p. 70—78 (1947); *b* — Silver Summit opens rich ore, *Eng. and Min. Journ.*, **149**, No. 7, p. 70—73 (1948); *c* — Shallow expressions of Silver Belt oreshoots, Coeur d'Alene district, Idaho, *Am. Inst. Min. Met. Eng. Trans.*, p. 605 — 611 (1951).

29. Thurlow E. E., Wright R. J., Uraninite in the Coeur d'Alene district, Idaho, *Econ. Geol.*, **45**, No. 5, p. 395—404 (1950).
30. Umpleby J. B., Genesis of the Success zinc-lead deposit, Coeur d'Alene district, *Econ. Geol.*, **12**, No. 2, p. 138—153 (1917).
31. Umpleby J. B., Jones E. L., Jr., Geology and ore deposits of Shoshone County, Idaho, *U. S. Geol. Survey Bull. 732* (1923).
32. Waldschmidt W. A., Deformation in ores, Coeur d'Alene district, *Econ. Geol.*, **20**, No. 6, p. 573—586 (1925).
33. Wagner W. R., The geology of part of the south slope of the St. Joe mountains, Shoshone County, Idaho, *Idaho Bur. Min. and Geol. Pamph. 82* (1949).
34. Wheeler H. A., Plattnerite from Idaho, *Am. Journ. Sci.*, 3rd. ser., **38**, p. 79 (1889).
35. Whiting K., General features of geology of the Coeur d'Alene district, Presented at meeting of Geol. Soc. Am., Seattle (1941); abstract in *Geol. Soc. Am. Bull.*, **51**, p. 2036—2037 (1940).
36. Willard M. E., Mineralization at the Polaris mine, Idaho, *Econ. Geol.*, **36**, No. 5, p. 539—550 (1941).
37. Yeates W. A., Ayers W., Plattnerite and its occurrence near Mullan, Idaho, *Am. Journ. Sci.*, 3rd ser., **43**, p. 407—412 (1892).

III. БИОГЕОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ПОИСКОВ

С. ТИССЕН

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ И ФИТОБИОЛОГИЧЕСКИЕ СВЯЗИ В СВЕТЕ ПРИКЛАДНОЙ ГЕОФИЗИКИ [1]

В статье описывается метод применения для целей прикладной геофизики ведущих растений; эти растения давно уже известны геологам и горнякам. Метод рассматривается в свете результатов новых исследований, поэтому более подробно изучаются взаимные отношения соприкасающихся областей исследования, например почвоведения, геохимии, биохимии, физиологии растений и т. д. В результате установлено, что при известных условиях представляется возможным делать выводы о вероятном наличии скоплений элементов (рудных месторождений) на глубине посредством сходных микрохимических анализов наземной флоры (золы, коры деревьев, листьев, трав и т. п.). Рассматриваются первые попытки поисков.

В общем случае в результаты «сравнительного геофизического фитоанализа» можно ввести ряд специфических параметров, как, например, кислотность почвы, содержание воды в почве, мера развития растения и корневой системы. Лишь практика решит, в каких рамках эти параметры допускают большее применение данного метода. В настоящей работе также несколько шире, чем обычно, рассмотрены взаимные отношения связанных между собой областей исследования, но еще далеких от прикладной геофизики.

ОБЩАЯ ЧАСТЬ

Учение о рудных месторождениях на первых этапах развития представляло одно целое с минералогией и геологией. Горняки и минералоги приобретали свои основные знания только путем наблюдения особенностей состава месторождений и их специфических форм проявлений. Таким образом, к началу этого столетия на передний план выступала чисто геолого-тектоническая сторона изучения месторождений. Однако вследствие дальнейшего развития палеографических исследований, изучения руд под микроскопом, применения шлихового, люминесцентного и других методов анализа наступил новый плодотворный период [109], стр. 5—7. Изучение месторождений потребовало прежде всего применения физико-химических приемов исследований, используемых прикладной геофизикой, геохимией и химической геологией.

Кроме известных в прикладной геофизике исследований углеводородов подпочвы, радиоактивных элементов, явлений

[1] Thyssen St., v. Geochemische und pflanzenbiologische Zusammenhänge im Lichte der angewandten Geophysik, *Beiträge zur angew. geophysik*, **10**, H. 1, S. 35—84 (1942).

минерализации, особенно при изучении геологии нефти [1], с некоторого времени для изучения разных месторождений начали привлекаться геохимические методы исследования.

Гольдшмидтом [29], Ноддаком [90] и другими [4, 19, 22] были опубликованы результаты исследований химического состава поверхностных слоев, отчасти в связи с месторождениями полезных ископаемых. Эти исследования выполнены с помощью микрохимических, спектральных и других методов анализа [2]. При этом оказалось, что на обширных территориях устанавливаются особые петрографические и рудные провинции. Изменение среднего содержания элементов и их соединений в горизонтальном и вертикальном направлениях, так же как наличие в горных породах определенных ведущих элементов [31], позволяет делать ценные заключения о способе образования слоев этих пород и о геологическом строении находящихся в них месторождений. Известно, что в минералах уже существует количественное разделение элементов и групп их, так как распределение металлических и полуметаллических элементов в породе и минерале постоянно подчиняется законам физической химии. Поэтому общая ассоциация элементов в каждом минерале уже с самого начала закономерно регулируется. Геохимические исследования выявили, что все элементы, рассеянные в породах и, очевидно, также в минералах, большей частью находятся повсюду в мнимо дисперсной форме и что для каждого элемента можно установить специальную предельную концентрацию, так называемую концентрацию вездесущности [3] [90].

Поскольку элементы встречаются лишь в малых количествах, аналитические методы не всегда достаточны для углубленного

---

[1] Считают, что минеральные вещества обогащаются газами, подымающимися из нефтяных и газовых месторождений [20]. В Соединенных Штатах проведено большое число подобных исследований почв и скважин. Предполагается также зависимость между содержанием эманации в почвенном воздухе и содержанием тяжелых металлов в почве [18].

[2] Недавно для исследования почвы были привлечены наряду с рентгеноспектроскопией [50] электронный микроскоп [51] и полярографический метод исследования. Последний делает возможным качественный анализ с помощью фоторегистрируемых кривых зависимости силы тока от напряжения в растворах, в которых восстановление ионов происходит под действием электрического тока. Просто и быстро могут быть одновременно определены многие катионы, например Cu, Zn, Mn, Ba, Sr, Ca [47]. Этот метод кажется особенно подходящим при исследовании почвенных растворов для геохимических целей.

[3] В. М. Гольдшмидт [20, 30, 31, 33] показал, что дисперсное нахождение является лишь мнимым и обусловлено тем, что очень часто элементы захватываются в минералах в соответствии с величинами ионных радиусов и зарядов. Большое разнообразие степеней валентности некоторых элементов играет здесь значительную роль. „Вездесущности“ химических элементов подходит такое значение, когда ее связывают с понятием „технически чистого“ вещества.

исследования геохимических особенностей рассеянных элементов. Можно, правда, установить наличие каждого или почти каждого известного элемента как в породах [1], так и в минералах при условии использования достаточного количества исходного материала. В практике, однако, по причинам, изложенным ниже, часто наталкиваются на значительные трудности [2]. Если, например, речь идет о том, чтобы по найденному эратическому блоку руды отыскать его материнское месторождение путем систематического исследования концентраций металлов в моренных отложениях, то, разумеется, для этой цели едва ли возможно рекомендовать чисто геохимические методы.

Как известно, биосфера принимает большое участие в процессах обмена веществ между атмосферой, литосферой и гидросферой, и в образовании некоторых месторождений [3]. Несомненно, именно потому, что органическая природа в конечном счете построена из неорганических веществ, она также зависит от физико-химических особенностей последних. Органическая жизнь ведет тяжелую борьбу за существование — борьбу за жизненное пространство, за условия неорганической среды; она должна приспособиться или погибнуть [5].

Эта борьба за существование происходит в значительной мере в почве, которая определяет разнообразнейшее развитие и состав органического мира, в особенности флоры; вместе с тем почва является также основой существования органического мира и им перерабатывается [4]. Тип почвы, так же как и процесс ее

---

[1] В Мансфельдских медистых сланцах до сих пор обнаружено 50 элементов [60].

[2] Спектрографические определения часто являются неудачными из-за неравномерного распределения элементов, которое требует больших навесок. При больших навесках не может быть гарантировано полное отсутствие мешающих спутников в пробе (например, цинковой обманки, свинцового блеска) [72]. Посредством самых точных весовых и объемных методов анализа могут быть открыты 10^{-6} *г* вещества, спектроскопией — 10^{-10} *г* и измерениями радиоактивности — 10^{-17} *г*.

[3] Так, водоросли накапливают железо с образованием болотной руды, содержащей около 50% металлического железа. Бактерии образовали значительные залежи серы. По сравнению с окружающей средой микроорганизмы концентрируют более чем в 100 раз ванадия и более чем в 1000 раз молибдена. Из углерода земной коры и атмосферы растения сконцентрировали в месторождениях круглым счетом 8 млрд. тонн угля и графита. В золе каменного угля может быть установлено некоторое, иногда весьма значительное накопление разнообразных элементов, а именно, главным образом: Be, B, Se, Y, редкоземельные элементы от лантана до лютеция — Ge, V, Co, Ni, Mo, Pd, Rh, Pt, Cu, Zn, Ga, As, Ag, Cd, Sn, J, Au, Pb [6, 32, 88].

[4] Почва, подобно живущим в ней организмам, переживает свое собственное развитие после того, как она достигает известной самостоятельности в качестве продукта изменения материнской породы. Как известно, учение о почве охватывает как особую область исследования эту наполненную жизнью пленку выветривания нашей планеты. В последние десятилетия

возникновения [1], определяется, в свою очередь, геологическим субстратом; ныне это положение представляется бесспорным в противоположность прежним воззрениям.

Отчетливая зависимость типа почвы от геологического субстрата легко различима, когда сравниваются друг с другом геологические и почвенные карты. Можно утверждать, что в областях со средней интенсивностью выветривания почти каждой породе соответствует определенный тип почвы [39, 42, 116, 123]. Для нас при этом важно, что тонкая часть почвы и ее фракции состоят из минералов, которые могут быть исследованы [50, 80] минералогическими и химическими методами. Все это свидетельствует о том, что местные особенности верхних частей литосферы следует искать в биосфере, особенно в почве и среде, с которой тесно связаны растения [2].

Хотя учение о постоянной связи растений с определенными почвами претерпело изменения и подверглось ограничениям, однако бесспорно, что физико-химическая структура подпочвы близ поверхности отображается в своеобразии и составе ее растительного покрова [66]. Геологи и горняки знают уже с давних пор, что растения в значительной мере приспосабливаются к местным географическим и геологическим условиям, и учитывают это обстоятельство, связывая определенную растительность с соответствующими месторождениями [78]. Особенно характерные в этом отношении растения вошли в литературу под названием «ведущих растений», «указателей почвы» и т. д. и при случае использовались в поле, оказывая помощь при картировании [3].

Превосходное сопоставление условий произрастания ведущих растений на различных почвах и месторождениях дано О. Лин-

экспериментальные и аналитические сведения о почвах дали результаты, которые могут иметь значение для прикладной геофизики [6, 62].

[1] Сами факторы почвообразования с точки зрения их значения могут быть сформулированы следующим образом: 1) биосфера, горная порода, вода, рельеф (относится к геологическому субстрату), деятельность человека; 2) климат, возраст.

[2] В случае, если поверхностный геологический субстрат не имеет никакого генетического отношения к глубинным горным породам, как это, например, имеет место в случае аллювиального и ледникового покровов северо-германской равнины, такая связь, естественно, невозможна. Если почва уже прошла длинный путь независимого собственного развития, то связь между литосферой и флорой может быть не столь явной.

[3] В книге Beyschlag, Krusch und Fogt, Die Lagerstätten der nutzbaren Mineralien und Gesteine, Bd. I, стр. 217, 1910, говорится об этом следующее: „Некоторые растения усваивают определенные металлические соли, необходимые для их развития или обнаруживают при их усвоении характерные изменения в листьях и цветах. Эти особенности можно использовать при благоприятных условиях для выявления рудных месторождений".

Следует упомянуть, как это указано в „Atlas standortkenzeichenender Pflanzen" Krüdener-Becker (Wiking-Verlag, Berlin), что эти растения недавно приобрели также значение для инженеров-строителей.

стовом [69], который приводит также обширную библиографию. Заимствуем у этого автора некоторые интересующие нас подробности.

1. Южнее Биттерфельда, от Хольцвайсига до места, находящегося близ Дёберна, удалось проследить растения, усваивающие соль (клевер *Tufolium fragiferum*), расположенные на прямой линии протяженностью 6 *км*. Здесь выступает на поверхность слабый рассол в трещине широтного простирания.

2. Появление полевого татарника указывает всегда на глину. Белокопытник и некоторые ситниковые хорошо растут только на глинистой почве или на жирной глине: первый большей частью на сухой известьсодержащей глине, следовательно, на мергелистой почве, последние преимущественно на влажной почве, бедной известью. Многие мхи (прежде всего *Hylocomium triquetrum*) могут служить указателями при поисках залежей известняков.

3. Рикли [103] отмечает, что в кристаллических Центральных Альпах наличие жилы кальцита скорее могут определить по флоре ботаники, чем геологи.

4. Интересно наблюдение в лесной области Орлеана, где встречаются растения, указывающие на присутствие извести в узкой, но многокилометровой полосе, в то время как остальная флора повсюду указывает на кремнистую почву. Более подробные исследования установили здесь наличие древней римской дороги, вымощенной известняком.

5. В Трансваале платиновые месторождения выделяются почти полным отсутствием растительности, что объясняется наличием ультраосновных пород перидотитового облика, которые исключительно бедны питательными веществами. Этот факт чрезвычайно облегчает поиски платиновых месторождений. Подобные же соотношения известны в алмазоносном кимберлите.

6. В геологическом отношении может иметь значение для практики водолюбивость ольхи. Имеют также практическое значение некоторые водолюбивые растения (ситники, кислые травы и т. д.), если они встречаются на линии сброса и тем самым указывают на тектонические нарушения. Большое значение имеет в Африке *Acacia glandulifera*, которая, по мнению буров, указывает на присутствие воды, поэтому ее обычно называют «водяная колючка».

7. Далее следует указать на работу Шерицера [108], в которой перечислены все ведущие растения в различных горных породах Франконии.

Вместе с тем можно привести примеры, указывающие на непостоянство приуроченности некоторых растений к определенным почвам.

1. Бук в южной Франции встречается только на силикатных породах; в Средней Германии он растет также на подпочве, бедной известью (например, в лесу Кауфунгер и на территориях Рейнхардсвальд, Брамвальд, Золлинг, где развит средний пестрый песчаник); на севере, судя по областям его распределения (Южная Шотландия, Ютландия, Южная Швеция, Поморье и примыкающие к нему другие районы Польши), бук явно предпочитает известь; здесь он растет большей частью на ледниковых известьсодержащих отложениях.

2. *Poterium sanguisorba* (черноголовник), в Германии предпочитающий известь, в Альпах произрастает там, где подпочва лишена извести.

3. *Erica carnea* в Швейцарии растет на известковых и кремнистых почвах, в Баварии — только на известковых почвах. Абсолютной северной границей ее развития является Фохтланд.

4. *Calamintha acinos* (душевка) в районе Касселя растет только на известковых почвах и сразу же пропадает в непосредственно граничащих с ними почвах, бедных известью, на местах распространения среднего пестрого песчаника. Но в Центральных и Южных Альпах этот вид чаще произрастает в местностях, сложенных гнейсами и бедными известью лёссами, чем карбонатными отложениями.

5. *Stachys recta* (чистец прямой) в Южных Альпах не приурочен к определенным почвам, севернее же Альп встречается преимущественно на известковых почвах.

6. Болотный мох в Швейцарии и в Бадене предпочитает кремнистые почвы, а в Вестфалии, Гессене и Тюрингии — известковые.

Чтобы судить о совершенно специфических растениях, любящих цинк, медь или другие металлы, надо иметь в виду следующее. В цинковой обманке, например, содержатся примеси около 70 элементов. Какой из этих элементов является действующим или необходимым для данного растения, неизвестно [83]. Не всегда также наличие месторождений определенного металла или определенной группы металлов связано с распространением соответствующих растений, любящих эти металлы; оно может лишь указывать, что в почве имеется повышенная против обычной концентрация данных элементов; поэтому систематические поиски и оконтуривание месторождений по выделению площадей с такими растениями вряд ли возможны.

ЧАСТЬ I

Метод ведущих растений разработан так, что в сочетании с минеральным анализом почв [111] он, вероятно, может быть принят во внимание прикладной геофизикой, хотя для этого недостаточно исследовать отсутствие или наличие определенных

растений близ месторождений и непосредственно в районе самих месторождений. Напротив, должны быть отобраны и проанализированы пробы разных растений и сопоставлены с пробами растений из других мест; причем особенное внимание следует обращать на содержание сопровождающих второстепенных элементов [1]. Если бы подобные химические анализы коренной флоры (деревья, травы, листья и т. д.) удалось использовать в качестве достаточно надежного средства, чтобы с уверенностью прослеживать и оконтуривать накопление определенного элемента или группы их (ведущих элементов) в почве довольно большой области, то представлялось бы возможным применить геохимические методы для исследований месторождений с помощью сравнительного анализа растений.

Поясним это примером. С большой долей вероятности можно принять, что в рыхлых продуктах выветривания даже при малой частоте обломков руды концентрация металла на площади рассеяния между любым обломком руды и материнским месторождением настолько возрастает, что она может быть отмечена анализом соответствующей почвенной пробы. Но в общем содержание металла внутри этой площади рассеяния руды будет так колебаться, что невозможно будет достичь однозначных результатов исследования. По чисто техническим причинам также трудно установить среднюю концентрацию искомого металла в значительном объеме рыхлых продуктов выветривания без учета множества обстоятельств различного рода. Все это препятствует производству исследований, и ниже будет рассмотрена другая гораздо более перспективная возможность.

При распаде рыхлых продуктов выветривания ионы металлов в большей или меньшей степени переходят в раствор; поэтому при не слишком значительном притоке грунтовых вод и приблизительно равномерном распределении воды в почве содержание ионов в почвенном растворе будет колебаться примерно в соответствии с концентрацией металлов в продуктах выветривания [2]. Ионы могут усваиваться местными растениями, если таковые имеются, и по отмирании их накапливаться в гумусовом слое [3]. В дальнейшем характерные элементы будут, очевидно,

---

[1] Кроме жизненно важных элементов, которые необходимы для построения растения, сравнительно недавно обратили внимание на ряд других так называемых микроэлементов, которые едва количественно проявляются в составе золы растений. Это бор, медь, марганец, золото, никель и др. [25].

[2] В создании растворов, циркулирующих в породе, принимает участие выветривание составных частей породы: это явление заключается, в частности, в том, что при низкой влажности атмосферы грунтовая вода частично поднимается по породе, просачиваясь через нее ([59], стр. 543).

[3] В листьях или иглах растений, в общем, находится относительно наибольшая концентрация микроэлементов ([97], стр. 262). Сравните также фиг. 5 настоящей работы.

накопляться в растениях, живущих на этом гумусовом слое. Посредством микрохимического анализа золы растений, получаемой сжиганием листьев и веток взрослых деревьев, могут быть, вероятно, сделаны определенные заключения о концентрации металлов в продуктах выветривания на месте роста этих деревьев. Таким образом, можно было бы посредством анализа золы растений сделать выводы о концентрации одного или нескольких металлов в том объеме продуктов выветривания, сквозь который проходят корни этих растений [1]. Если отбирают пробу дерева с большой корневой системой, то анализ может относиться к значительному объему почвы.

Взаимосвязи, обнаруживаемые у ведущих растений чисто эмпирическим путем, удалось бы применить с пользой в бóльших размерах, если бы геофизикам и геологам были лучше известны связи и взаимоотношения между литосферой и биосферой; особенное внимание следует обратить на местный растительный мир и накопленные им второстепенные элементы [2]. Если использовать достижения современного почвоведения и биохимические исследования, то уже сегодня можно уточнить зависимость между местной минеральной концентрацией в почве и растительным миром [3]. Почва ведь является не только физической опорой растения, она активно способствует обмену веществ растения и ведет, по выражению Фагелера ([118], стр. 15), тем же оружием, что и растения, борьбу за питательные вещества и воду и за диспергированные в ней ионы.

Известно, что снабжение растений в почве происходит за счет запасов солей почвенных растворов, за счет сорбированных ком-

[1] В этой связи должен быть также упомянут фосфатный метод, который позволяет установить по незначительному накоплению фосфора в почве постоянные или временные места стоянок людей даже спустя тысячелетия [70]. Возможен также анализ почвенной и грунтовой воды на рудные концентрации в подпочве. Правда, многие элементы накапливаются в воде литосферы значительно меньше, чем в некоторых растениях, которые эту воду усваивают своими корнями.

[2] Систематические и сравнительные исследования содержания в почвах питательных веществ для растений с учетом концентрации тех же веществ в материнской породе, с одной стороны, и в продукте ее разложения или в почвах, из нее происшедших, — с другой, выглядят в настоящее время, насколько об этом можно судить по литературным данным, мало определенными. При изучении почв, происшедших из различных горных пород, большей частью сравнивают только „плодородие" почвы, при этом изучению подлежит не только вещественный состав почв, но также их физические свойства, содержание мелких частиц в земле, глубина залегания грунта, запас воды, вымывание и прочие вопросы.

[3] В этой связи не следует забывать, что на микробиологию почвы оказывает влияние ряд геофизических и геологических факторов [Ergänz Bd. I, стр. 440, 591]. Поэтому систематически бактериологические исследования почв и скважин ни в коем случае не представляются излишними и в некоторых местах уже было предложено производить такие исследования.

плексов, за счет расщепления минералов и их остатков. Так, уже в прошлом столетии было доказано, что даже самые малые количества металлов, находящиеся в почве и в почвенной воде, усваиваются корнями растений, собираются и накапливаются в листьях, в коре и в других частях. Точно так же давно известно, что корни растений обладают очень хорошей способностью различать необходимые для жизнедеятельности элементы, что как будто противоречит законам осмоса (подробности см. в части III). Они защищаются от некоторых ионов, в то время как накапливают в себе другие ионы, хотя концентрация последних в почвенном растворе очень мала. Новые исследования в этой области показали, что растения вынуждены усваивать в определенных количествах также и «нежелательные» ионы в случае, если последние в противоположность другим ионам находятся в относительно высокой концентрации. Таким образом, ионы как бы конкурируют между собой и в этом состязании в выгодном положении оказываются те ионы, которые особенно многочисленны в противоположность даже таким, которые при равной концентрации были бы предпочтительнее вследствие действия механизма отбора. Растение, следовательно, может привести к смещениям концентраций отдельных ионов в почвенных растворах, но не может совершенно исключить из освоения какую бы то ни было составную растворимую часть. Вследствие этого способность растений выбирать заключается не в разделении (выбор одного при исключении другого), а лишь в отборе (предпочтении) определенных ионов. Следовательно, растение не суверенно в выборе своих продуктов питания, а усвоение солей является — и это существенно с нашей геохимической точки зрения — до известной степени всегда функцией места, на котором оно растет ([26], стр. 212).

Так, на почве, обогащенной медью, например вследствие внесения медьсодержащего удобрения, можно наблюдать многократное (до 150 раз) увеличение содержания меди в растениях ([21], стр. 473). С другой стороны, недостаток металлов, таких, как Cu, Mn, Mo, B, может привести к болезням растений [1] и, более того, к полному исчезновению некоторых видов. Интересны также соотношения усваиваемых растениями количеств различных металлов: Co усваивается растениями почти всегда в значительно меньших количествах (примерно в 10 раз), чем Ni ([97], стр. 282). Здесь следует обратить внимание на параллель степени усвояемости растениями элементов с концентрированием этих элементов в земной коре [2].

[1] Например, болезнь овса при недостатке Cu, а также гниль сердцевины и сухая гниль свекловицы при недостатке B [8].

[2] Отношение Ni : Co может сместиться в месторождениях до 1 : 830 против среднего отношения 12 : 1 в земной коре [107].

Можно еще более укрепиться в догадках о зависимости между составом почвы и растений, если учесть, что, в конце концов, вся живущая и мертвая органическая материя построена из веществ земной коры. В табл. 1 приведены минеральные концентрации вездесущности [1], распространенность элементов в земной коре и доказанные средние содержания металлов в некоторых растениях (в данном случае злаков).

Таблица 1

Металл	Концентрация вездесущности	Распространенность в земной коре	Средняя концентрация в различных видах злаков [1]
Fe	$2{,}5 \cdot 10^{-4}$	$4{,}7 \cdot 10^{-2}$	$n \cdot 10^{-5}$
Al	$1{,}5 \cdot 10^{-5}$	$7{,}5 \cdot 10^{-2}$	$n \cdot 10^{-6}$
Ni	$1{,}7 \cdot 10^{-6}$	$1{,}8 \cdot 10^{-4}$	$n \cdot 10^{-6}$
Mo	$1{,}0 \cdot 10^{-7}$	$7{,}2 \cdot 10^{-6}$	$n \cdot 10^{-7}$
Ge	$6{,}0 \cdot 10^{-8}$	$1{,}0 \cdot 10^{-6}$	$n \cdot 10^{-7}$
Sn	$1{,}5 \cdot 10^{-8}$	$6{,}0 \cdot 10^{-6}$	$n \cdot 10^{-8}$

[1] Отнесено к сухому веществу. Числа заимствованы из самых надежных литературных источников, бывших доступными автору; см. табл. 3 настоящей статьи.

Выявляется почти зеркально отраженная зависимость между минеральной предельной концентрацией, распространенностью элементов в земной коре и биофильной их распространенностью.

ЧАСТЬ II

Прежде всего нас интересует, какие элементы особенно накапливаются в биосфере по сравнению с земной корой. На фиг. 1 представлен фактор накопления f_B относительно порядка величины как функция порядкового числа Z. Он вычисляется как частное

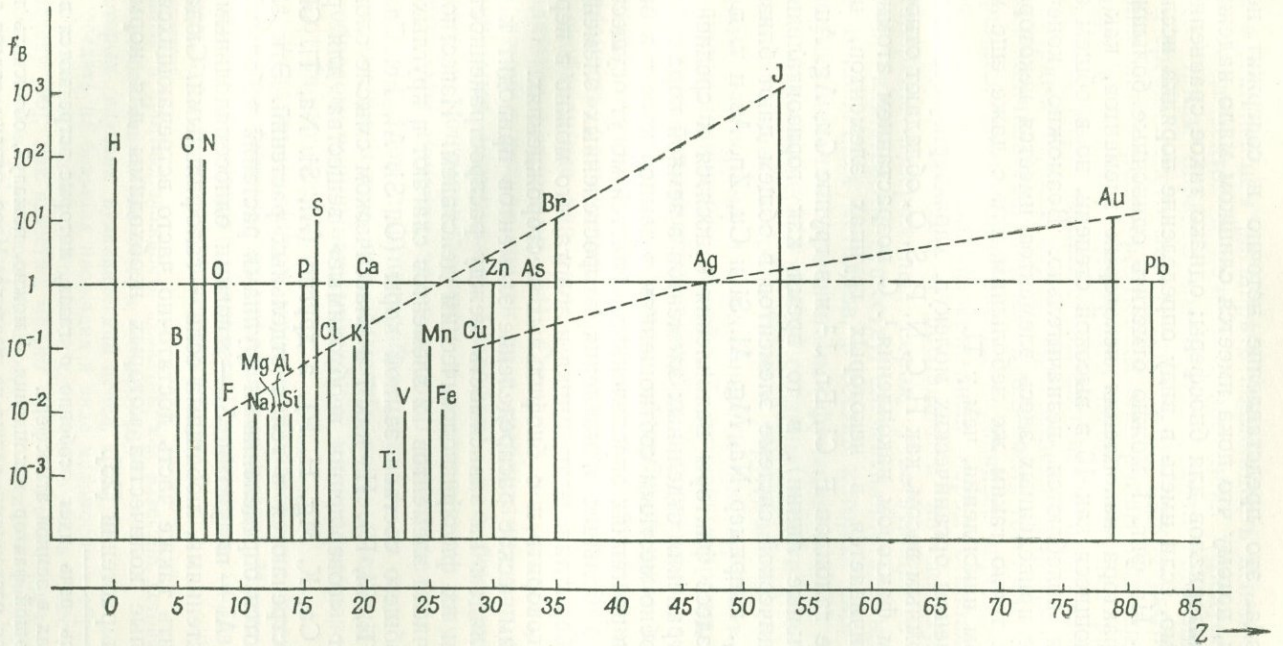
$$f_B = \frac{\text{распространенность в биосфере, по Вернадскому [120]}}{\text{распространенность в литосфере, по Гольдшмидту}^2}$$

Значения для H, N[3], Br в таблице Гольдшмидта не приведены и вычислены из количественных отношений элементов в минералах и породах, освобожденных от газов.

[1] Имеется в виду предельная концентрация рассеянных элементов, за исключением той, которая свойственна металлам в минералах ([90], стр. 28).

[2] По данным определений в изверженных горных породах ([30], стр. 99).

[3] Содержание азота в твердых породах земной коры примерно в 5 раз больше, чем в атмосфере [99].



Ф и г. 1. Степень накопления некоторых элементов в биосфере.

Правда, это представление неточно и содержит некоторые пробелы, потому что пока имеется слишком мало надежных числовых материалов для биосферы; однако такое сравнение вполне допустимо, если иметь в виду определение порядка исследуемых величин. На фиг. 1 можно отметить одиночные большие отклонения фактора накопления некоторых элементов, как Ti и J, выражающиеся как 10 в высокой степени, но в общем смежные значения колеблются незначительно. Возможно, конечно, что среди не приведенных здесь элементов имеется некоторое количество с точно таким же небольшим или с даже еще меньшим фактором накопления, чем у Ti.

Элементы органических молекул, характеризующиеся небольшим атомным весом, как H, C, N, P, S, O, обладают относительно большим фактором накопления [1]. С возрастанием атомного веса f_B увеличивается в некоторых группах элементов, например в группе галоидов F, Cl, Br, J [2] и в группе Cu, Ag, Au (фиг. 1, вертикальные линии), в то время как горизонтальные ряды в периодической системе элементов в общем дают близкие значения f_B, например Na, Mg, Al, Si и Cu, Zn, As и т. д. Приведенные здесь факторы накопления относятся к средней степени распространения отдельных элементов в земной коре и биосфере. Но, подобно местным соотношениям в земной коре и в биосфере, именно в растениях определенных областей могут осуществляться настолько большие накопления второстепенных элементов, например бериллия, меди, цинка и золота, что можно в переносном смысле говорить и о биофильных месторождениях.

Геохимическое распределение элементов приводит к интересным взглядам на зависимость между распространенностью элементов и их фитофизиологическим действием. Известно, что из общего числа элементов 12 элементов слагают в круглых цифрах 99,6% общего состава земной коры (O, Si, Al, Fe, Ca, Na, K, Mg, H, Ti, Cl, P). Из них 7 в классическом смысле слова представляют «совершенно необходимые» вещества для растений (O, Fe, Ca, K, Mg, H, P), а другие (Al, Si, Na, Ti, Cl) почти всюду встречаются в телах отдельных растений. Эти элементы усваиваются определенными группами растений в больших количествах: Al — плаунами, Si — многими односемядольными, Na и Cl — растениями, любящими соль — галофильными. Сюда нужно причислить также часть достаточно часто встречающихся металлов, малые количества которых необходимы для нормального развития растений [25].

[1] Здесь речь идет особенно о газах, которые встречаются в больших количествах в земной атмосфере.

[2] Большой фактор накопления J можно, пожалуй, объяснить тем, что J усваивается растениями также из воздуха. Море, однако, отдает атмосфере Cl, Br, J [15].

Чтобы в дальнейшем расширить возможность использования соотношений элементов в почвах и растениях (следует иметь в виду, что таким образом мы изучали связи неорганической природы и органического мира), естественно нужно уделить особенное внимание породообразующим минералам или минералообразующим элементам, потому что почва, несущая растения, в существенной мере возникает вследствие механического разложения твердых горных пород. Превращение породы в почву полностью заканчивается, конечно, лишь после того, как в основном завершился химический распад первичных породообразующих минералов; минералы изверженных пород становятся на поверхности неустойчивыми и распадаются на молекулярные части. Минералы изверженных пород, участвующие в почвообразовании, являются, по существу, алюмосиликатами щелочноземельных и щелочных металлов, в состав которых еще входит железо и другие металлы с изменчивыми функциями ([39], стр. 73).

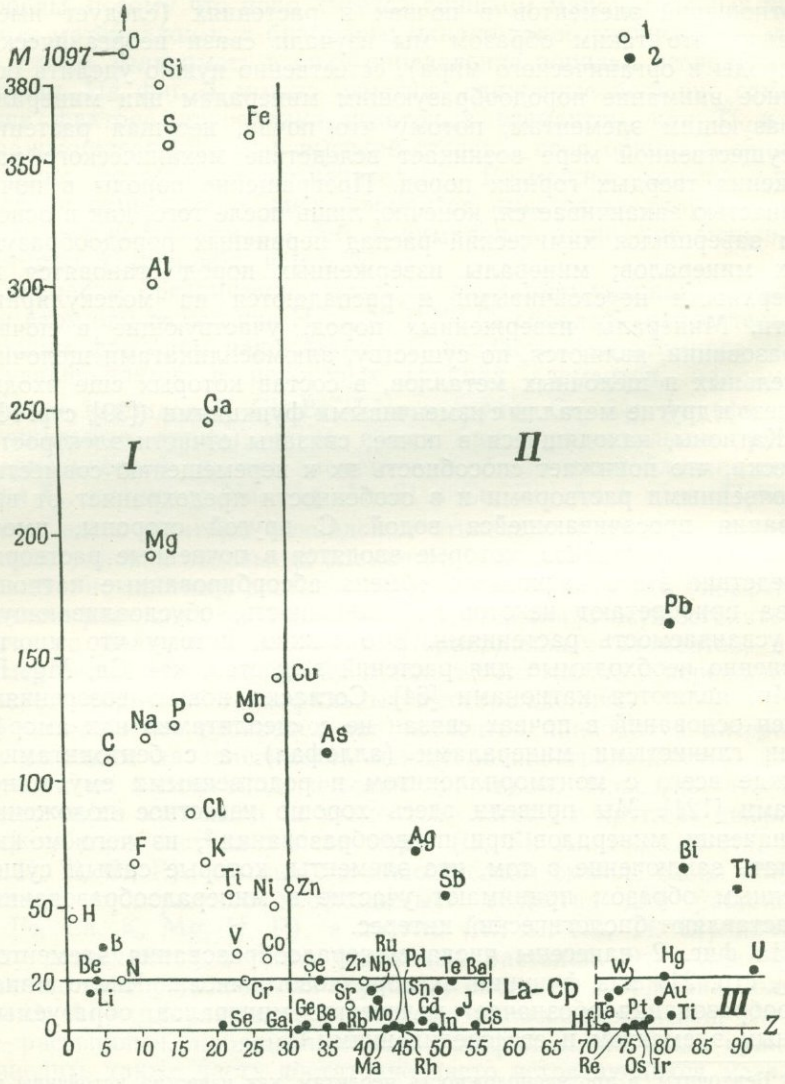
Катионы, находящиеся в почве, связаны отчасти электростатически, что понижает способность их к перемещению совместно с почвенными растворами и в особенности предохраняет от вымывания просачивающейся водой. С другой стороны, имеет место обмен катионов, которые вводятся в почвенные растворы. Вследствие этого катионного обмена абсорбированные катионы снова приобретают некоторую подвижность, обусловливающую их усваиваемость растениями. Это важно, потому что многие жизненно необходимые для растений вещества, как Ca, Mg, Fe и Mn, являются катионами [64]. Согласно новым воззрениям, обмен оснований в почвах связан не с «цеолитами» или аморфными глинистыми минералами (аллофан), а с бентонитами [1], прежде всего с монтмориллонитом и родственными ему минералами [121]. Мы привели здесь хорошо известное положение о значении минералов при почвообразовании [2], из чего можно сделать заключение о том, что элементы, которые самым существенным образом принимают участие в минералообразовании, представляют биологический интерес.

На фиг. 2 нанесены числа минералообразования элементов ([91], стр. 21) как функция их порядкового числа. Число минералообразования обозначает количество минералов, образуемых данным элементом и его соединениями [3].

[1] Бентониты в противоположность цеолитам, как известно, устойчивы по отношению к разбавленным кислотам и щелочам [6].

[2] В некоторых случаях вулканический пепел, когда он очень мелкозернист, может оседать на больших площадях в виде маломощных образований и таким образом ввести в почву посторонние для данного места вещества [106].

[3] По Ноддаку [90], как известно, можно представить эмпирически найденную зависимость между распространенностью S и числом минералообразования M следующим образом: $M = k \cdot S^{x}$, причем x для всей периодической системы имеет значения от 0,3 до 0,5.



Ф и г. 2. Величины минералообразования и распространенности элементов, расположенные по их порядковым номерам.

M — число минералов, в состав которых входит элемент; *Z* — порядковый номер; *1* — распространенность $> 10^{-4}$; *2* — распространенность $< 10^{-4}$.

Если теперь еще разделить атомы на широко- или малораспространенные, то с помощью вертикальной и горизонтальной разделительных линий на фиг. 2 можно выделить довольно четкую группу элементов. Разделение на более и менее распространенные элементы по значению распространенности, равному 10^{-4}, не произвольно; оно соответствует, по Гольдшмидту, количественному отношению различных атомов в космосе[1] ([30] стр. 123). Логарифм распространенности атомов относится этим автором к 10 000 атомов Si, что также использовано для подразделения, принятого в настоящей статье. Несколько, быть может, чуждая для нас классификация Гольдшмидта, основанная на распределении химических элементов по массовому числу, вместо использования соотношения масс химических элементов в верхней части литосферы, была выбрана потому, что она допускает более четкое разделение атомов или элементов на более и менее распространенные, и, кроме того, в этой классификации заключается далеко идущая аналогия с разделением литосферы.

На фиг. 2 примерно у порядкового числа 30 (принадлежащего элементу Zn) можно безошибочно провести границу между более распространенными элементами (расположенными налево) и менее распространенными (расположенными направо). Кроме того, эта фигура показывает, что при значении ординаты (числа минералообразования) 20 точно так же объективно намечается разделительная линия, под которой находится особенно много элементов с распространенностью $S < 10^{-4}$.

Фиг. 2 дает представление еще об одной зависимости. Элементы As, Ag, Sb, Th, Hg и т. д., расположенные вне обеих разделительных линий, проходящих перпендикулярно друг к другу, принадлежат к резко выраженным неорганическим ядам[2] и усваиваются растениями не без значительного вреда (обозначены как группа II). Заключенные между этими линиями элементы с малым атомным весом ($Z < 30$) в противоположность только что указанным почти все без исключения жизненно

[1] Распространенность и редкость отдельных элементов обусловлена специфическими особенностями строения ядра. Мы можем обойти связанные с этим затруднения в том случае, если распространенность элементов будет расположена не по порядковым числам, а по числам масс.

[2] Самые ядовитые элементы объединены в первой половине 6 периода таблицы Менделеева (Hg, Tl, Pb) и в 7 периоде (радиоактивные Ra, Th, U и т. д.) [96]. Ядовитость элемента в отношении растений для нашего рассмотрения имеет значение потому, что наличие в почве этих веществ уже в малых количествах отражается на растениях чисто внешне (симптомы болезней, например карликовый рост, пятна на листьях, неестественная окраска и т. д.). С другой стороны, ядовитость элемента — лишь относительное понятие. Уран, например, один из сильнейших ядов, в концентрации порядка 10^{-5} до 10^{-6} *г/л* не является больше ядом; в некоторых случаях он должен быть даже признан биологически потребным [45].

важны и необходимы (обозначены как группа I). В то же время элементы с большим атомным весом ($Z > 30$), в общем, ведут себя биологически нейтрально и могут собираться растениями без особого вреда[1] (обозначены как группа III). Само собой разумеется, здесь налицо еще не вполне выясненные зависимости, что прежде всего относится к группе III и объясняется еще весьма недостаточным биологическим материалом для исследования.

Этот обзор будет, однако, неполным, если вкратце не упомянуть об изотопах, для которых допускаются совершенно специфические фитофизиологические свойства. Так, представляется вероятным, что тяжелый изотоп углерода C^{13} встречается в неорганических карбонатах, легкий же изотоп C^{12}, напротив, чаще встречается в растительном мире [87]. В последнее время были поставлены многочисленные опыты с целью исследовать накопление радиоактивных изотопов (например, калия) в растительных тканях [61]. По Брюэру [9], отношение $K^{41} : K^{39}$ в калии из золы растений выше на 15%, чем в калиевых солях морской воды.

Открывается заманчивая перспектива получить из таких «зависимостей» больше, чем можно узнать, исходя из строения атома, то есть не только геохимические и минералогические, но и фитофизиологические свойства элементов. Вероятно, можно сделать заключение, что потребные и мешающие (ядовитые) элементы, принадлежащие к группам I и II, пожалуй, менее пригодны для фитоанализа растений с геохимической целью. Элементы, принадлежащие к группе I, в общем, так тесно связаны с проблемой существования растений, что уже незначительные отклонения от благоприятных концентраций этих веществ в почве могут вызывать болезненные, недостаточные явления и т. п. Элементы, принадлежащие к группе II, в общем, уже при незначительных количествах тормозят рост растений, вследствие чего корни растений в известной степени препятствуют их усвоению. Но самыми подходящими для фитоанализа могут оказаться элементы группы III, мало влияющие на растения и не мешающие их существованию даже тогда, когда почва содержит эти элементы в больших количествах. Они, вероятно, во многих случаях могут без вреда накапливаться в растениях и усваиваться последними в больших количествах.

Точнейшие анализы всех растительных веществ позволяют обнаружить[2] в них большинство элементов периодической системы; таким образом, изучение растений, точно так же, как исследования минерального царства, позволяют, видимо, соста-

[1] Такие элементы Вернадский называл „пассажирами", то есть проходящими [120].

[2] Чрезвычайно большое количество наблюдений о влиянии химических элементов на развитие растений привело к тому, что почти каждому элементу земной коры приписывается важное место в организмах.

вить представление о вездесущности элементов. Конечно, только длительными исследованиями может быть выяснено, какие из этих элементов являются полезными для растений, а какие — только случайно усвоенными и собранными растением. Следовательно, предпосылка каждого углубленного исследования в этой области, точно так же, как и в геохимии, состоит в том, чтобы, располагая соответствующими методами, обнаруживать в золе растений самые малые количества этих второстепенных элементов. К сожалению, мы обладаем еще не достаточными аналитическими методами, которые позволяют устанавливать такие малые количества любого элемента, как это достигнуто, например, для иода и золота [1]. Значительно большего успеха в этой области следует ожидать только от физико-химических методов, причем следует упомянуть количественный спектральный анализ, введенный в агрохимию Лундегардом [2] [72].

Биологи давно уже стараются отыскать зависимость между физиологическим действием элементов и их местом в периодической системе. Сестини [112] уже в 1885 г. обратил внимание на то, что элементы, обычно в больших количествах встречающиеся в золе растений, имеют небольшой атомный вес, на основании чего делались выводы о некоторых отношениях между атомным весом и проницаемостью корней растений.

Обстоятельные исследования физиологического действия ионов различных групп периодической системы провел Пиршле [95]. При этом оказалось, что наименьшей ядовитостью обладают K в ряду щелочей, Ca в ряду щелочных земель и Cl в ряду галоидов. Физиологическое действие внутри ряда не является прямой функцией порядкового числа. В значительно большей мере ядовитость увеличивается в обе стороны от элементов третьего периода (от неона до аргона), именно скорее в направлении ионов одинакового периода (от He до Ne), чем в направлении более высоких периодов (направление Cs, Ba, Pb, J). Следовательно, физиологическое поведение элементов не находится в простых отношениях ни с порядковым числом, ни с атомным объемом и, повидимому, скорее зависит от величин ионов [98] и ионных радиусов.

Оказывается также, что все жизненно необходимые для растений элементы лежат в таблице Менделеева на линии, соединяющей углерод и аргон [25], как это можно заметить на фиг. 3 [3].

---

[1] Очень чувствительный метод состоит в соединении микродокимастического способа работы с исследованием искрового спектра [43]. При этом возможно еще обнаружение золота в количестве 0,18γ.

[2] В настоящее время разработаны очень точные методы анализа многих рассеянных элементов, в значительной степени снимающие охарактеризованные здесь трудности. — *Прим. ред.*

[3] Геохимическая основа схемы взята у Швиннера ([110], стр. 185).

По тому, как проходит эта «линия питательных веществ», можно предположить, что из остальных элементов, кроме Na, Al, Si и Cl, скорее всего еще F, Ni, Co, B должны оказаться необходимыми, поскольку они расположены близ названной линии. Учитывая соображения, высказанные в связи с фиг. 2, можно отметить, что

0	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
	H^{-3}							
$(He)^{-9}$	Li^{-5}	Be^{-6}	B^{-5}	C^{-4}	$(N)^{-4}$	O^{-1}	F^{-4}	
$(He)^{-9}$	Na^{-2}	Mg^{-2}	Al^{-2}	Si^{-1}	P^{-3}	S^{-4}	Cl^{-3}	
$(Ar)^{-6}$	K^{-2}	Ca^{-2}	Sc^{-6}	Ti^{-3}	V^{-4}	Cr^{-4}	Mn^{-4}	$Fe^{-2}, Co^{-5}, Ni^{-4}$
	Cu^{-4}	Zn^{-4}	Ga^{-6}	Ge^{-6}	As^{-6}	Se^{-7}	Br^{-6}	
$(Kr)^{-6}$	Rb^{-5}	Sr^{-4}	Y^{-5}	Zr^{-4}	Nb^{-8}	Mo^{-6}	Ma^{-9}	$Ru^{-8}, Rh^{-8}, Pd^{-8}$
	Ag^{-8}	Cd^{-7}	In^{-7}	Sn^{-6}	Sb^{-7}	Te^{-8}	I^{-8}	
$(X)^{-11}$	Cs^{-7}	Ba^{-4}	La-Cp	Hf^{-5}	Ta^{-8}	W^{-5}	Re^{-9}	$Os^{-8}, Ir^{-8}, Pt^{-7}$
	Au^{-9}	Hg^{-8}	Tl^{-7}	Pb^{-6}	Bi^{-8}	(Po)	85	
(Em)	87	(Ra)	(Ac)	Th^{-5}	(Pa)	U^{-6}		

(He) индифферентные Cu,S халькофильные (Ra) короткоживущие, поэтому
Li,O литофильные H,Fe сидерофильные положение неопределенное

Фиг. 3. Периодическая система элементов с геохимической точки зрения с данными по распространенности и минералообразованию.

Штриховой пунктир — линия „питательных веществ".

по мере удаления от линии, проходящей от углерода до аргона, элементы становятся все более и более ядовитыми для растений. На основании этой закономерности может быть составлено не только представление о ядовитости ионов в соответственных рядах периодической системы, но и сделаны заключения о возможности взаимного обмена отдельных элементов в растениях. Известно, например, что грибок *Aspergillus niger* может обходиться без кальция (ионный радиус 1,06 Å), но зато потребляет цинк (ионный радиус 0,85 Å). Это показывает, что элемент из подгруппы, если он расположен близ линии питательных веществ, может замещать при определенных условиях элемент одинаковой валентности из главной группы [68]. Здесь может иметь место случай, сходный с явлением, обозначаемым в геохимии как «маскировка» при близости ионных радиусов [33].

На фиг. 3 посредством индексов указан порядок величины распространенности элементов в земной коре. Наконец, подчеркнуты элементы, которые являются главными минералообразующими, то есть принимают значительное участие в построении большинства минералов. К чаще встречающимся элементам ($S > 10^{-4}$) относятся главные минералообразующие, которые составляют замкнутую группу и отмечены окантовкой. Главные минералообразующие элементы среди менее часто встречающихся элементов ($S < 10^{-4}$), как As, Ag, Sb, Hg, Bi, Th и U, принадлежат все без исключения к особенно «ядовитым», или к жизненновраждебным элементам (см. также фиг. 2). Данные, полученные Пиршле, в результате нашего способа рассмотрения дополняются в том смысле, что хотя не удается установить прямой зависимости между фитофизиологическим действием и порядковым числом элемента, но особый учет минералообразующей способности элементов помогает перебросить мост от поведения элементов в растениях к периодической системе элементов

Таблица 2

Элемент	Распространенность в земной коре (порядок величины)	Атомный номер	Количества на единицу веса [1] (порядок величины) и объект исследования
Co	10^{-5}	27	10^{-5} (овощи)
Ni	10^{-4}	28	10^{-4} (овощи)
Ge	10^{-6}	32	10^{-6} (сорта злаков)
As	10^{-6}	33	10^{-7} (сорта злаков)
Rb	10^{-5}	37	10^{-5} (сахарная свекла)
Sr	10^{-4}	33	10^{-4} (сахарная свекла)

[1] Заимствовано из табл. 3 (исключая значения для Rb).

Следует коротко коснуться еще одной заслуживающей внимания зависимости. Представляется вероятным, что известное правило Гаркинса [41], согласно которому элементы с четным порядковым числом являются более распространенными (примерно в 10 раз), чем их соседи с нечетным порядковым числом, в известных пределах применимо также к микроэлементам биосферы [1].

[1] Следует указать на обстоятельные исследования А. П. Виноградова [124], согласно которому накопление элементов в биосфере должно зависеть от степени эволюции, в которой высшие организмы мало-помалу освободились от множества геохимических функций и лишь нуждаются в физиологических функциях отдельных элементов.

В табл. 2 сопоставлены некоторые особенно характерные примеры.

Наши соображения об общих физико-химических зависимостях между земной корой и местной флорой отнюдь не сужены в силу того, что при этом не были приняты во внимание местные особенности почв или типов почв, соотношения почвенных вод и другие факторы среды; почва трактовалась, в надежде получить общие исходные положения, обобщенно как среда, несущая растения, в известной мере как субстрат верхней части литосферы. Далее следует принять во внимание, что почвы не являются законченными продуктами развития, а представляют более или менее деятельную систему, находящуюся во внутреннем движении, в постоянном развитии [1].

ЧАСТЬ III

Количество металла, усвоенного растением, будет зависеть главным образом от концентрации водородных ионов в почве [2]. Кислотность регулирует концентрацию металла посредством отношений растворимости основных и кислых солей. Результат химического анализа растения зависит, следовательно, не только от концентрации некоторого металла в почве, но и от физико-химического различия почв. Для лучшего понимания зависимости между концентрацией металла в верхней части литосферы и в растениях целесообразно рассмотреть физико-химические отношения корней растений к почвам.

Та часть почвы, которой овладевают корни, так называемая ризосфера, ограничена немногими миллиметрами или даже долями миллиметров, считая от поверхностей корней, если не принимать во внимание влияния движения воды [119], а иметь в виду только твердую часть почвы. Корни и корневые волоски находятся в непосредственном соприкосновении с почвенными коллоидами. Катионы, как, например, K, Ca, Mg, Fe, Mn и т. д., большей частью абсорбированы коллоидами, но находятся также в растворе в капилляре почвенной воды, удерживаемой между почвенными частицами.

---

[1] Химические элементы в почвах подвергаются соответствующим превращениям, в зависимости от направления окислительно-восстановительных процессов, которые могут оказывать сильное влияние также на жизнь растений. Почвы, которые произошли, например, в результате ясно выраженных окислительных отношений, как латериты, краснозем и т. д., становятся различимыми вследствие содержания в них трехвалентного железа, алюминия и свободного коллоидального кремнезема, несмотря на незначительные различия в растительности.

[2] Наряду с величинами pH имеют значение также обменная кислотность, гидролитическая кислотность, содержание извести и т. д. [57].

Таким образом, почвенные коллоиды нормально нагружены разнообразнейшими ионами. Коллоиды, как правило, имеют отрицательные заряды на поверхности и поэтому связывают на последней преимущественно катионы. В разбавленных кислотах они замещены ионами H. Коллоиды протоплазмы обнаруживают в своем поведении в противоположность катионам большое сходство с почвенными коллоидами [73]. И здесь катионы будут адсорбционно связаны соразмерно их величине и заряду. Измерения pH показывают, что протоплазма растительных клеток, так же как оболочки их, имеет кислую реакцию [74]. Когда корень опускают в разбавленный раствор соли или минеральной кислоты, то поверхность заряжается отрицательно в отношении к окружающему раствору; перепонка, таким образом, замещена ионами H. Так как теперь максимальная способность катионного обмена определится свойством вида или характером породы, то не в каждом случае будет возможным сравнение результатов анализа растений, взятых из различных мест.

В разбавленных растворах солей, находящихся в почве, поверхности корней, как сказано, нормальным образом заряжены отрицательно. Вследствие этого корень всегда обладает значительной способностью привлечения катионов из почвы и этим обеспечивается приток катионов для окруженных почвенным раствором частей поверхности корня и тогда, когда раствор очень разбавлен.

Однако у этих частей корня, находящихся в непосредственном соприкосновении с почвенными коллоидами, непрерывно протекает два конкурирующих процесса. Корни легче усваивают катионы из раствора, чем из неорганических или органических коллоидов. Это тормозящее действие коллоидов выступает, как это можно предвидеть, особенно сильно у «коллоидно-активных» ионов (например, $K < Ca < Mn$). Если сила абсорбции почвенных коллоидов больше силы абсорбции коллоидов плазмы, то катионы выходят даже из растений в почву. Таким образом, в отношении катионов существует динамическое равновесие между коллоидами почвы и коллоидами растения [1] [54].

Абсорбционная сила растений в отношении катионов может быть установлена сравнительными анализами почвы и растущих на ней растений. При этих так называемых тройных анализах [75] пробу почвы экстрагируют слабо кислой буферной смесью, которая растворяет приблизительно столько веществ, сколько их имеется в корнях. Растительное вещество, большей частью листья,

[1] Молодое, еще развивающееся растение извлекает из почвы катионы даже при значительном сопротивлении, в то время как стареющее растение отпускает назад часть их.

измельчают и экстрагируют в слабо соляной кислоте; поэтому для геохимических целей при фитоанализе желательно применение тройного анализа, чтобы получать лучшие сравнительные значения, в особенности в больших масштабах. Нарушения в освоении металлов растениями, обусловленные различной кислотностью почвы, могут быть подобным образом в значительной степени учтены.

В результате ряда исследований, проведенных за последнее десятилетие, доказано, что энергия, необходимая для активного усвоения питательных солей, доставляется кислородным дыханием корня [114]. При этом существует не только общая зависимость между процессом дыхания и условиями усвоения солей, но и зависимость, при которой с усилением дыхания связано интенсивное усвоение анионов и наоборот. Физико-химические свойства поверхности границы плазмы обусловливают возникновение при этом отрицательного электрического ее заряда; таким образом, снова мы заключаем, что катионы металлов усваиваются без затраты энергии корнями, в то время как усвоение анионов может быть лишь в случае притока энергии. В качестве источника энергии следует принять во внимание так называемое анионное дыхание [1].

Поскольку анионы вносятся активно, а катионы абсорбируются пассивно, то, следовательно, мало-помалу увлекаются вместе с анионами; механизм анионного дыхания оказывается ответственным за весь процесс усвоения солей. Усвоение одного аниона в корнях злаков требует, например, по меньшей мере от $^1/_6$ до $^1/_3$ молекулы глюкозы [76]. Однако энергии, выделяющейся при сжигании этого количества глюкозы, достаточно для накопления аниона в количествах, по крайней мере, в 1000 раз больших. Следовательно, корень обладает весьма производительным инструментом для аккумуляции ионов или быстрой их транспортировки.

Исходя из предположения, что все усвоенные ионы сохраняются внутри растения без изменения, следует ожидать с точки зрения термодинамики, что при усвоении растениями ионов между анионами и катионами установятся эквивалентные соотношения. Но в высших растениях образуется излишнее количество кислоты, что создает возможности для дополнительного усвоения катионов.

---

[1] Анионное дыхание происходит в окислительно-восстановительной системе, которая, как все подобные системы, создает потенциалы и находится также под влиянием существующей разности потенциалов. Когда подобная окислительно-восстановительная система установлена в клетке таким образом, что фаза окисления граничит с пленкой плазмы, эта система будет притягивать отрицательные ионы, вследствие чего сопротивление, которое доставляет заряд пленки, будет преодолено.

С другой стороны, анионы NO_3' и SO_4'' расходуются внутри и тем самым исчезают из баланса ионов [107]. В качестве ионов-заменителей для тех, которые ликвидируются или становятся неподвижными вследствие обмена веществ, в почву должны вступать теперь новые, имеющиеся в изобилии ионы (Na, Cl и т. п.).

В свое время в работах по физиологии растений подчеркивалась способность растений отбирать ионы при всасывании их из почвы. В противоположность этому, как уже было выше указано, следует считать, что по отношению к всасыванию ионов избирательная способность корня предельно ограничена механизмом всасывания, подчиненного требованиям физико-химических отношений среды. Сама по себе оболочка плазмы совершенно беззащитна против ядовитых ионов. Только благодаря тому, что в поверхностных слоях значительно преобладают легкие одно- и двухвалентные элементы и что тяжелые многовалентные ионы по большей части удерживаются в почвенных коллоидах, сравнительно немногие ядовитые ионы доходят до поверхности корней обычным путем. К этому надо добавить антагонизм ионов [10], вследствие которого ионы, находящиеся в недостатке, вытесняются избыточными ионами. Но иону, когда он находится в большом избытке, никогда не удается полностью устранить «подавляемый» ион, так что и тяжелые ионы всегда проникают в корень.

Мы в весьма кратких чертах изложили основные представления о всасывании корнями растений ионов почвы, соответствующие современному уровню исследований в этой области [1]. Хотя многие аспекты этой проблемы еще не ясны, мы можем все же согласиться со сделанным ранее выводом, согласно которому всасывание растительным миром «запрещенных» металлов протекает исключительно по физическим законам. Растение как склад различных элементов выдвигает перед биологами и физиологами растений определенные проблемы, подобные проблемам, возникающим у геологов или геофизиков при исследовании месторождений полезных ископаемых.

ЧАСТЬ IV

Выше мы вкратце охарактеризовали круг вопросов, относящихся к степени накопления некоторых элементов в биосфере. Чтобы облегчить дальнейшую разработку этих вопросов, необходимо свести некоторые фактические данные о количествах

[1] В существенной мере заимствовано из работ Лундегорда [72—77].

Таблица 3

Элемент	Содержание в земной коре, г/Т [1]	Содержание в растениях, мг на 1 кг сухого вещества		Примечание
Be $Z = 4$	6	Be усваивается пшеницей	до 20 000 [2]	
B $Z = 5$	3	Злаки	2,3—5,0	
		Плоды	20,0—120,0	
		Сахарная свекла	75,6	
		Шпинат	10,4	Высокое содержание в растениях с берилловых и турмалиновых почв (например, Эльба)
		Мотыльковые	35,0—70,5	
		Листья брюквы	325	
		Листья брюквы на бедных почвах	135	Растения в состоянии значительно накапливать бор и на крайне бедных бором почвах
Al $Z = 13$	88 200	Семена стручковых растений	1	В почвах алюминий всегда имеется в больших количествах; тем поразительнее, что в золе большинства растений он встречается лишь в очень незначительных количествах. Оказывается, что алюминий в отдельных частях растений накапливается в большом количестве, в других же растениях полностью отсутствует [6]
		Сорта злаков	5	
		Сахарная свекла	6	
		Клубни картофеля	36	
		Бобы	1 640	
		Lycopodium alpinum (плаун английский)	220 000 270 000 [2]	
		Листья липы	29	
		Шпинат	96—104	
		Ревень	166	
		Листья чая	465	
		Для иона алюминия господствует способность количественного отбора; он накапливается в корнях более высокоорганизованных растений или в корневищах клубней и в луке		
Ti $Z = 22$	6 300 (27) (в глинистых почвах до 1,008% TiO_2)	Вообще	0,2—2	Титан был спектроскопически обнаружен в патоке сахарного тростника египетского происхождения, но не во французском сахарном тростнике. Очевидно, содержание титана в египетском сахарном тростнике обусловлено нильским илом, содержащим много титана
		Злаки	2	
		Груша (древесина)	2	
		Матэ	164	
		Зеленые листья	25	
		Листья груши	23	
		Трава	11	
		Особенно богаты титаном зеленые части растений [6]		
Mn $Z = 25$	930 Существует тесная взаимосвязь между кислотностью почв и усвоением марганца растениями (17,52)	Сосна (древесина)	183	Согласно анализам дикорастущих растений, колебания в содержании марганца значительно выше, чем различия в составе других минеральных веществ [40]. При pH почвы выше 6—7 марганца усиливается очень мало. Содержание марганца сильно колеблется также с возрастом растения
		Береза »	134	
		Бук »	84	
		Злаки	30—70	
		Горох	12—30	
		Ель (древесина)	2	
		Чай	100 000 [2]	
		Иглы ели	до 7 800	
		Листья березы	до 6 000	
		Листья бука	до 3 500	
		Иглы сосны	до 2 000	
		Кора ели	73	
		Шпинат	58	
		Кочанный салат	74,5	
		То же (на медном руднике, двукратное количество марганца)	162,9	

Продолжение табл. 3

Элемент	Содержание в земной коре, $г/т$ [1]	Содержание в растениях, *мг* на 1 *кг* сухого вещества		Содержание в корне, коре, листьях, *мг* на 1 *кг* сухого вещества	Примечание
Fe $Z = 26$	51 000	Береза (древесина) Ель „ Бук „ Сосна „	182 77 26 26	Иглы сосны 1200 Кора ели 293 Листья бука 275 Листья березы 361 Шпинат 35—45	Вообще потребность растения в железе полностью покрывается при наличии 2 000 *мг* Fe на 1 *кг* золы
Co $Z = 27$	40	Овощи Томаты Гречиха	2—30 0,005 0,01	<1 *мг*	В растениях, как правило, больше содержится никеля, чем кобальта, как это соответствует обычному распространению обоих элементов в земной коре, где кобальт примерно в 10—15 раз более редок, чем никель [40]
Ni $Z = 28$	100	Овощи Горох до Томаты	1—200 2 0,008	<1 *мг*	
Cu $Z = 29$	100 Отношение Cu : Mn : Fe составляет часто 1 : 5 : 15, следовательно, оно схоже с отношением распространенности этих элементов в верхней части литосферы. Более богатая медью почва содержит около 0,2—0,4% Cu [38]	Пшеница Дуб (древесина) Все до сих пор исследованные кормовые средства — в среднем	700 [2] 500 [2] 135,0	Шпинат 47 Кочанный салат 33 Стебли фиалок 560 Корни фиалок 327 Овечья овсяница (*Festuca ovina*), корень с листьями и стеблем (на почве, содержащей медь около 3%) 395 Листья дуба 200 [2]	Удобрения, содержащие медь, повышают содержание меди в растениях до 150%
Zn $Z = 30$	40 Zn, как и другие тяжелые металлы, широко распространен в почвах и вследствие этого часто отрицается его воздействие на растения [40]. Прекращение роста растений наступает при 0,03% Zn в почве	Томаты Злаки Горох [55] Растения на почве с галмеем Цветы на руде [4] (16% Zn в золе)	2—3 20 200 3 000 10 000	Зеленые листья богаче цинком, чем увядшие (16) Цветы на руде (листья) 11 000	Содержание цинка в растениях очень высоко, особенно там, где соответствующая почва содержит много цинка [2] (вблизи старых цинковых отвалов до 294 000 *мг* Zn)

Злаки		Без удобрений, *мг*	С удобрениями, *мг*
Пшеница	(зерно)	1,5	3—4,5
	(солома)	8,5	9—18,0
Рожь	(зерно)	0,5	2,0
Овес	(солома)	4,0	8,0

Растения на отвалах медных рудников от 50 до 6 000 *мг*

Элемент	Содержание в земной коре, г/т [1]	Содержание в растениях, мг на 1 кг сухого вещества
Ge $Z = 32$	7	Различные сорта злаков 0,5—5,0 Ge регулярно находят в количествах примерно 0,2—0,8 в растениях с мусорных свалок, очевидно, вследствие его содержания в золе углей; в растениях из других мест его нет
As $Z = 33$	5 Почвы Силезии содержат в Оберкруме 0,026—1,4 As. Значительное понижение содержания с глубиной	Рис 0,08 Овес, репа 0,60 Растительные продукты питания 0,50
Sr $Z = 38$	420	Сахарная свекла 170 [3] Во всех исследованных растительных пробах 10—100
Mo $Z = 42$	15	Водные растения 0,16 Злаки 0,20—0,60 Яблоки, картофель 0,02—0,06 Семена бобовых 2,00—9,00
Ba $Z = 56$	390	Растения 1—10 Бук (древесина) 800—1 000

Продолжение табл. 3

Содержание в корне, коре, листьях, мг на 1 кг сухого вещества	Примечание
Корни содержат гораздо больше, чем листья и стебель	Усвоение гелия растениями возрастает с привнесением его в почву
Трава из окрестностей металлургического завода в Анаконде, США 1 550 Трава в Силезии 100—200	В случае, если почва содержит много мышьяка, растения накапливают мышьяк
Клевер 10 000 [3]	Растения на целестиносодержащем медном мергеле богаты стронцием
Кожура картофеля и яблок 0,14—0,17	Целинная почва всегда богаче молибденом
Листья оливкового дерева 30 Дикий виноград 550 Листья [7] 78—570 Стебель табака 165—2970	

Элемент	Содержание в земной коре, *г/т* [1]	Содержание в растениях, *мг* на 1 *кг* сухого вещества
Au Z = 79	0,005	Зерна кукурузы [5] 1,0 В *Equisetum palustre* (болотный хвощ) было найдено более 600[2], в том же месте почва содержала 0,1 *мг/кг*. Накапливается в растениях золотоносных почв, например в овсе Рудной области; кроме этого случая, золото в растениях обнаруживалось [8]
Pb Z = 82	16	Корнеплоды (внутренняя часть) 0,05—0,2 Злаки до 10,00 Ель (древесина) 1300 На свинцовых отвалах в растениях может значительно возрастать содержание свинца Корни ивы (из Иннерштеталь [2], Гарц) 17 300
U Z = 92	6	Зерна кукурузы 0,007[2] Береза (древесина) 0,06[2]

[1] По Гольдшмидту.

[2] На 1 *кг* золы. Вещества, растворенные в клеточном соке, обозначают как минеральные вещества или золы. В среднем свежие растения содержат 75—80% воды (древесные части содержат около 50% воды) и 1—2% золы. Самое высокое содержание золы большей частью находится в листьях (до 50%).

[3] При удобрении стронцийсодержащим известковым илом.

	TiO_2	SiO_2	Au	CuO	Fe_2O_3
Древесина бука без коры	2,08	2,14	Следы	0,04	0,42
Кора бука	0,16	6,79	Следы	0,06	2,53

[7] У автора не сказано, какого растения листья. — *Прим. ред.*

[8] По этому вопросу см. статью Бабичка настоящего сборника. — *Прим. ред.*

Продолжение табл. 3

Содержание в корне, коре, листьях, *мг* на 1 *кг* сухого вещества	Примечание
Анализ древесины показывает следы золота или его отсутствие[6] Древесина из Калифорнии 0,5—2[2]	Значительная аккумуляция золота хвощами находится в связи с высоким содержанием в них кремния. И в других растениях оказывается некоторая параллель между содержанием золота и кремния. В местах, где почва не содержала золота, этот элемент не был найден и в растениях
Усвоенный растениями свинец фиксируется полностью или чаще в корнях Трава (из Иннерштеталь, Гарц) 35 600[2] Корнеплоды до 4 Листья винограда, опрысканные свинцовым раствором 3,3	Растения не усваивают вообще свинцовые соединения корнями, земляными плодами и т. п., однако на внешней их поверхности сосредоточиваются незначительные количества свинца. На почвах месторождений свинца свинец накапливается в больших количествах (на поверхности корней)
Листья табака 0,004	В отмерших частях растения постоянно более высокое содержание урана

[4] *Thlaspi calaminate* (ярутка); на почвах с галмеем в Зюдлимбурге, Аахен, Оснабрюк [65].

[5] На том же месте росли бобы (*Vicia faba*), в которых обнаружить золото не удалось.

[6] Анализ золы древесины и коры бука на андезитовой почве с содержанием золота 0,2 *мг/кг* (близ Осланы, Западная Словакия) дал следующее содержание (в процентах):

Al_2O_3	Mn_2O_3	CaO	MgO	ZnO	C	V
10,3!	0,41	61,48	4,78	1,02	Следы	Следы
0,74	0,42	50,01	2,14	7,32	Следы	Следы

веществ, усвоенных различными растениями из почвы, в особую таблицу [1] (табл. 3).

Поразительны относительно большие количества микроэлементов, накапливаемые некоторыми растениями или частями их. Например, Ba, Al, Fe, Be и Zn накапливаются в количестве примерно до 0,3 весовых процента, а Mn, Li даже [2] примерно до 1% от веса сухого вещества. Другие растения усваивают значительно меньшие количества этих элементов, так что значения содержаний чрезвычайно уменьшаются. Катионы как в почве, так и в растении связаны одинаковыми силами валентности, и нельзя понять, какие именно обстоятельства должны были вызвать столь большие различия в способности связывания этих элементов [3].

Эти значительные колебания в количестве усвоенных растениями элементов нужно отчасти отнести к обусловленному температурой испарению, выступающему в качестве рычага для продвижения ионов [37]. В значительной степени, однако, эту трудность в трактовке причин усвоения различных количеств элементов растениями можно преодолеть, принимая во внимание вкратце рассмотренные выше особенности усвоения анионов [4].

Наиболее интенсивное накопление, как это следует из табл. 3, происходит в листьях и коре растений, что, как уже ранее отмечалось, может считаться почти общим правилом [97]. Надежные результаты могут быть получены только путем сравнения растений одинаковых видов. При этом, однако, возникают затруднения, так как, к сожалению, соответствующие химические и физические свойства почв известны в ничтожном числе случаев. Новые исследования, правда, показали, что некоторые растения в состоянии без особого вреда для себя приспособиться [14] к различным почвам и почвенным растворам посредством изменения «силы всасывания», вследствие чего упомянутые трудности в известной мере уменьшаются.

Из табл. 3 при сравнении величин распространенности элементов в земной коре можно заключить, что Zn, Au, Sr, Cu, Be и Pb могут при соответствующих условиях накапливаться

---

[1] Это сопоставление не может быть исчерпывающим из-за обильной литературы, которая едва ли может быть охвачена в целом. Числовые данные заимствованы из надежных изданных литературных источников.

[2] В табл. 3 не содержится.

[3] Прежде авторы работ по физиологии растений считали, что соли диффундируют через плазматическую оболочку в виде нейтральных молекул или пар ионов. Против диффузии как движущей силы для нормального усвоения солей говорит уже то обстоятельство, что обычно концентрация солей в корнях бывает выше, чем в питательном растворе. Следовательно, здесь имеет место почти всегда движение в направлении против падения диффузии.

[4] В этой связи приобретают интерес наблюдения [101], которые свидетельствуют, что для усвоения воды необходимо присутствие кислорода.

в некоторых растениях относительно в больших количествах. Встречаются кратности накопления, лежащие между 100 и 1000, которые имеют тот же порядок величины, что и соответствующие накопления металлов в залежах, обозначаемых как месторождения в верхней части литосферы [1]. В противоположность этому такие металлы, как Mo, As, Fe, Ti, Al, обладают кратностью накопления значительно меньше единицы. Само собой разумеется, что вычисленные по табл. 3 накопления отдельных элементов, в отношении к концентрации их в земной коре или в литосфере, являются лишь относительными, так как большинство почв, несущих растения, особенно близ залегающих около поверхности месторождений, могут обладать составом, сильно отклоняющимся от среднего [2]. Однако при большом числе данных величины степени накопления в общем все же согласуются друг с другом.

Для сравнения можно указать на фиг. 1. Хотя в этом случае биосфера рассматривается в совокупности и в основе вычислений биологической распространенности элементов лежит совершенно другой материал, тем не менее можно обнаружить некоторые параллели. Так, например, в обоих случаях кратность накопления для Zn, Cu, Pb, Au больше, чем для Mo, Al, Ti, Fe.

Приблизительные максимальные значения содержания различных элементов на килограмм сухого растительного вещества, которые до сих пор были обнаружены при соответствующих исследованиях, для большей наглядности изображены на фиг. 4 вертикальными линиями [3]. Эти величины имеют известное значение для практических целей, так как следует считать, что количества микроэлементов, определяемые в растениях, будут в общем ниже приведенных. Путем сравнения этих максимальных и экспериментальных данных можно оценить применяемый аналитический метод и достигнутую точность результатов. Для сравнения на фиг. 4 нанесена кривая распространенности элементов в земной коре ([92], стр. 760). Величины, полученные для растений, за немногочисленными исключениями, примерно согласуются с кривой распространенности элементов в земной коре.

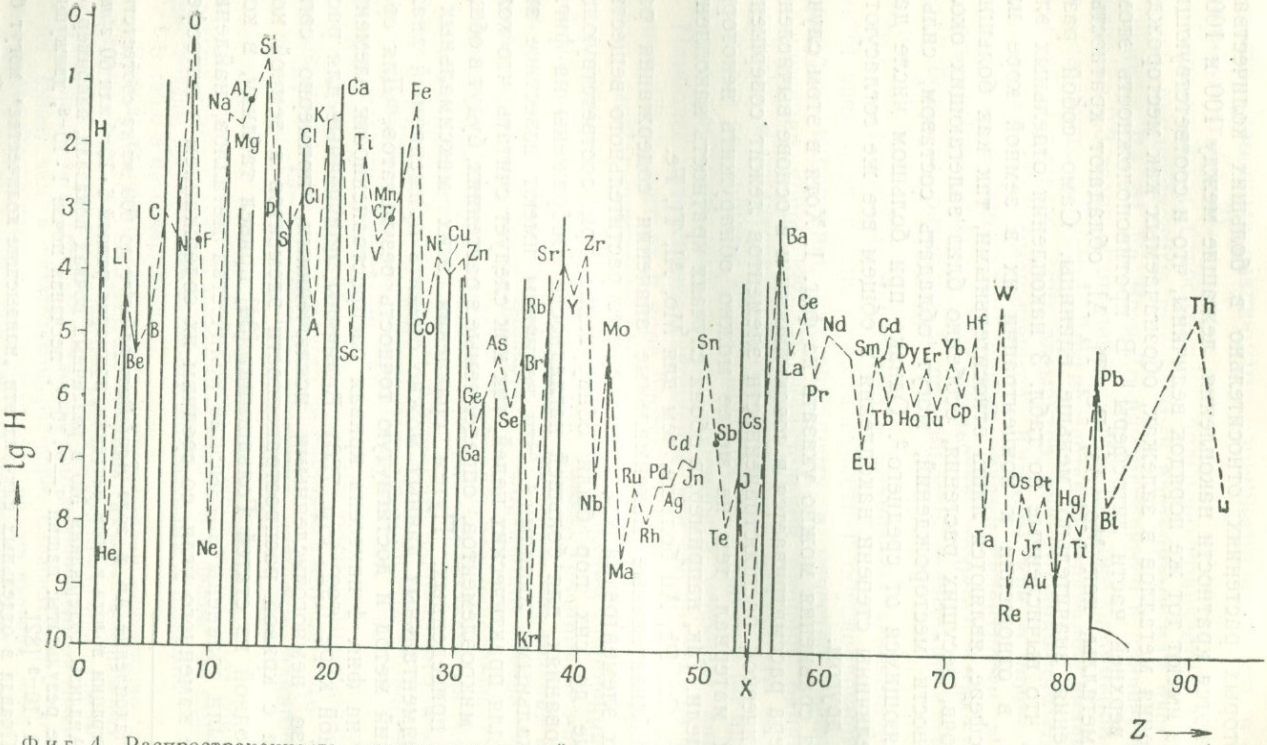
В одной из статей Гольдшмидт [34] привел таблицу, в которой были сравнены наивысшие количества металлов, найденные в золе каменного угля, со средним их содержанием в литосфере.

---

[1] Накопление Au в золе *Äquisttum palustre* до 600 *мг/кг* соответствует концентрации золота в этом растении, примерно равной $6 \cdot 10^{-5}$ или 60 *г/т* [2].

[2] Анализы содержания Mo в различных почвах показали, например, следующие результаты: пашня $1—2 \cdot 10^{-7}$, песчаная почва $1 \cdot 10^{-8}$, движущиеся дюны $1 \cdot 10^{-9}$ [82].

[3] Правда в отдельных случаях эти „наивысшие количества" могут быть значительно превзойдены у растений, которые произрастают близ искусственных накоплений элементов (рудные отвалы и т. д.).



Фиг. 4. Распространенность элементов в земной коре (пунктирные линии) и распространенность в растениях (вертикальные линии).

Вычислены также соответствующие кратные накопления. В табл. 4 приведены соответствующие числа для золы растений, дополняющие данные таблицы Гольдшмидта. Помимо Ge, Be и Au, кратные накопления для сухого растительного вещества обнаруживают одинаковый порядок величин. Кратное для золота (120 000) снизилось бы до 6000, если бы вместо среднего содержания в литосфере было взято соответственно табл. 3 содержание золота в почве, равное 0,1 *г/т*. Накопление золота в древесной золе хорошо согласуется с накоплением золота в каменноугольной золе.

Известно, что накопление редких элементов в золе каменного угля происходит независимо от того, каким геохимическим характером обладают эти элементы (литофильным, сидерофильным, халькофильным). Это происходит также с такими типичными катионами, как Li, и с комплексными анионами, как борная кислота, которые накапливаются в золе каменного угля.

Таблица 4

Элемент	Наивысшие количества		Среднее содержание в литосфере [1], *г/т*	Кратные накопления (округленные)	
	зола углей [1], *г/т*	зола растений, *мг/кг* [2]		зола углей	зола растений
B	3 000	Около 3 000	3	1 000	Около 1 000
Ge	11 000	50	7	1 600	7
As	8 000	Около 2 000	5	1 600	Около 400
Be	1 000	20 000	5	200	4 000
Co	1 500	300	40	35	10
Ni	8 000	2 000	100	80	20
Zn	10 000	Около 10 000	40	250	Около 250
Pb	1 000	1 300	16	60	80
Au	0,2—0,5	2—600	0,005	90—100	400—120 000
Mo	500	90	15	33	6

[1] По Гольдшмидту ([34], стр. 669).

[2] Частично по табл. 3; отдельные случаи, как необыкновенно высокие и очень ограниченные местные накопления на отвалах (медные, цинковые), точно так же, как на фиг. 4, здесь не рассматриваются.

Интересно то обстоятельство, что степень накопления некоторых элементов в золе углей во многих случаях та же или даже еще бóльшая, чем в золе растений. Эта зависимость понятна, так как угли, в конце концов, произошли из растений или из сгнивших растительных остатков и можно считать, что растения в каменноугольное время, точно так же как и ныне, накопили в себе ряд биофильных элементов. Ниже мы вернемся к этому вопросу.

Для рассмотрения накопления золота и урана в веществах различного происхождения можно составить следующую любопытную таблицу.

Таблица 5

Среднее	Золото, *г/т*	Уран, *г/т*
Земная кора	0,005	6
Гумусовая почва	0,1—0,5	Около 0,005
Зола углей	0,2—0,5	Около 0,005
Железо из базальта	1—5	—
Метеорное железо	5	—
Месторождения	10 и больше	100 000 и больше
Растения (зола)	До 600	До 7

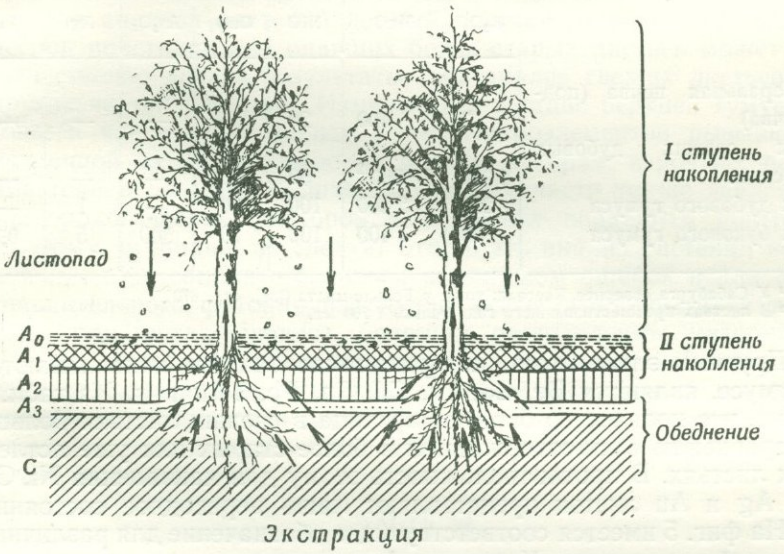
Из табл. 5 легко усматривается, в каких различающихся количествах накапливаются золото и уран растениями. Кратное накопление в месторождениях этих металлов практически одинаково. Оно составляет в обоих случаях примерно 10 000.

ЧАСТЬ V

Чем выше возможная естественная степень накопления соответствующих микроэлементов в местном растительном мире, тем более отчетливые и быстро получаемые данные можно ожидать по анализам проб. Так, фитоанализ может быть пригодным для установления накопления золота [14] так же, как, вероятно, и для B, As, Be, поскольку эти металлы в общем обнаруживают высокие кратные накопления в растениях. То же самое в известных рамках может касаться Cu, Zn, Pb. Наоборот, безусловно труднее обнаружить при помощи этого метода концентрации железа, марганца или кобальта в почве. Анализ не только живого, но и мертвого вещества (например, лесного перегноя), так же как и применение более тонких химических и физических аналитических способов, мог бы повлечь за собой расширение списка обнаруживаемых элементов.

Мы попытаемся объяснить, каково может быть отношение опавших листьев (игл) и лесного перегноя к некоторым элементам в случае, если будет учтен фактор времени. Одновременно следует объяснить, почему в золе некоторых углей накапливаются столь относительно значительные количества различных элементов. Для лучшего понимания этого важного геохимического процесса на фиг. 5 показан разрез лесной почвы с деревьями и круговоротом или с механизмом накопления некоторых микроэлементов.

Допустим, подпочвой *С* будет зона выветривания, с обломками горной породы или слой щебня, который перекрывает коренную породу. Почвенная вода растворяет неорганические составные части подпочвы *Б* соответственно их растворимости. Почвенный раствор теперь поступает в корни и тем самым в растительный организм, согласно вышеописанному процессу обмена. В тех местах, где имеет место сильное испарение, в особенности в листьях, происходит более или менее интенсивное минеральное



Ф и г. 5. Геохимическая схема взаимоотношений растения и почвы.

отложение, как это подтверждается многочисленными данными (ср. также табл. 3). Во время листопада отмершие листья собираются на земле в качестве лесной подстилки A_0 (примерно 10 *см*) и со временем превращаются в горизонт гумуса A_1 (около 30 *см*). Большинство растворимых минеральных составных частей лесной подстилки, такие, как карбонаты и сульфаты K, Na, Ca, так же, как гумусовые соединения железа и марганца, будут прежде всего перенесены дождевой водой [23] в более глубокий абсорбирующий, или реагирующий, слой (горизонт A_3) и отчасти снова объединены с первоначальным почвенным раствором [1]. Нерастворимые или лишь слабо растворимые составные части остаются в зоне гумуса A_1, где частично будут осаждены в виде

[1] Таким путем почве может быть вновь возвращено 80% и больше элементов, усвоенных растениями [53].

органических комплексных соединений. К ним принадлежит ряд второстепенных элементов или их соединений [1].

Фактически было установлено, что различные элементы накапливаются в самом верхнем слое гумуса лесных почв, как это явствует из соответствующих анализов лесного перегноя. Подобные результаты приведены в табл. 6.

Таблица 6

НАКОПЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ В ЛЕСНОМ ПЕРЕГНОЕ [1], *мг/кг*

	B_2O_3	MnO	NiO	GeO_2	As_2O_5	Ag	Au
Минеральная почва (подпочва)	7	400	20	5	—	—	—
Золы свежих дубовых листьев	5 000	20 000 [2]	50	5	—	—	—
Зола дубового гумуса	200	2 400	100	70	—	1	—
Зола букового гумуса	30	1 400	100	70	500	5	0,5

[1] У Сабабурга севернее Касселя; тоже у Гольдшмидта ([34], стр. 670).
[2] В листьях предшествовавшего года только 7 700 *мг*.

Другими элементами, которые точно так же накапливаются в гумусе, являются Be, Co, Zn, Cd, Sn, Pb, Tl и т. д. Из табл. 6 видно, что количество бора и марганца в свежих листьях больше по сравнению с их содержанием в более старых или уже истлевших листьях. В противоположность этому для накопления Ni, Ge, As, Ag и Au листья представляют лишь переходное состояние.

На фиг. 5 имеется соответствующее обозначение для различных ступеней накопления. К ступени *I* принадлежит часть дерева, находящаяся над поверхностью земли вместе со свежеопавшими листьями (или иглами). Ступень *II* содержит нижнюю часть лесной подстилки с горизонтом гумуса. Роль растения с точки зрения физических процессов может быть объяснена как роль чисто фильтрационного или испарительного аппарата, который доставляет свои продукты самым верхним почвенным слоям, где они опять частично растворяются и более легко растворимые составные части отделяются от труднее растворимых [2]. Более легко растворимые попадают большей частью опять в круговорот почва—листья—почва.

[1] Некоторая хотя и малая часть этих элементов может быть увлечена на глубину также вместе с водой чисто механическим путем.

[2] Дождевые осадки до тех пор не проникают в более глубокие слои, пока совокупность пор в верхних слоях не будет заполнена водой. Это явление можно наблюдать во всех почвах, за исключением болотных: здесь вода проникает в более глубокие слои, так как емкость мягкой части почвы уже заполнена [24].

Конечным продуктом этого процесса является нижний слой гумуса, который обеднен многими редкими элементами, и верхний слой, в котором эти элементы накоплены. Вероятно, правдоподобнее считать, что значительное накопление элементов в золах некоторых каменных углей следует приписать процессу накопления в гумусе [1]. Из-за недостаточных оснований мы вынуждены рассматривать это явление не как широкий геохимический процесс, охватывающий верхние слои почвы, а как феномен, зависящий от местных свойств почвы и подпочвы.

Для анализа растений данный процесс означает, что анализ лесной подстилки или опавших более старых листьев может дать существенно другие результаты, чем анализ свежих листьев или других частей растения. Изменения в составе верхней гумусовой зоны в части накопленных в ней микроэлементов вызываются различной их растворимостью в воде, которая, вероятно, всегда имеется [2] в больших количествах; они отчасти также зависят от метеорологических факторов и с трудом поддаются контролю. Поэтому, очевидно, не следует отягощать анализ растений исследованием материала с большим источником ошибок и для целей сравнительного фитоанализа лучше всего ограничиваться живущим или очень свежим опавшим растительным материалом. В результате описанного процесса в самой верхней почвенной зоне отдельные элементы, обычно представленные в некоторых растениях, например в деревьях, весьма скудно, будут накапливаться в таком количестве, что их химический анализ станет более легким.

ЧАСТЬ VI

Обращаясь к изложенному материалу, мы можем сделать ряд выводов.

1. В общих чертах механизм усвоения ионов металлов растениями уже выяснен настолько, что в большинстве случаев выявлены наглядные физические и химические отношения между почвой и растениями.

2. Несмотря на способность отбора, корни растений постоянно вынуждены усваивать в определенных количествах тяжелые, нежелательные и индифферентные ионы, если эти ионы присутствуют в относительно высоких концентрациях и если концентрация водородных ионов и другие факторы почвы допускают такое усвоение. Следовательно, принципиально возможен геохимический анализ почвы для выяснения некоторого накопления

[1] Подобные угли могут происходить из ископаемых гумусовых почв под воздействием бактерий [48]. Насколько известно, болота, в которых формировались каменные угли, были также лесными (равнинными) болотами.

[2] См. примечание 2 на стр. 362.

металлов при помощи корневой флоры, хотя в отдельных случаях отношения между составом почвы и составом растений не вполне ясны и требуют изучения.

3. Некоторые растения обладают значительной индивидуальной способностью собирания и накопления (предпочтительно в листьях и иглах) элементов, находящихся в почве в малых и чрезвычайно малых количествах, познание чего очень облегчает химический анализ золы растений. Это особенно справедливо, например, для B, Be, Cu, Zn, As, Pb, Au.

4. Ежегодно в гумусе, особенно в лесном перегное, за счет листопада накапливаются извлекаемые из подпочвы (верхней выветрелой зоны) значительные количества микроэлементов. При известных условиях полезно анализ живых растений дополнять анализом лесного гумуса, особенно потому, что в нем может происходить разделение на более легко и более трудно растворимые соединения и значительное накопление последних.

5. Между количеством и физиологическим действием обнаруженных в растениях второстепенных элементов, с одной стороны, и их распространенностью и способностью минералообразования этих элементов — с другой, существуют более или менее ясно выраженные зависимости.

Для практического использования анализа растений с геохимической и геофизической целями применение метода должно согласовываться с вышеизложенным. При поисковых исследованиях в необследованных областях трудно будет обойтись без одновременно выполняемого почвенного анализа с минералогической и агрохимической точек зрения. При этом должны учитываться также и другие факторы. В частности, установление зависимости между накоплением металла в подпочве и собиранием соответствующих второстепенных элементов растениями возможно будет лишь в тех случаях, когда почвенный раствор действительно в состоянии играть роль посредника между литосферой и флорой. Если, например, между рудоносными слоями, даже когда они залегают очень близко к поверхности, и корневой системой собирающих растений находится водонепроницаемый материал, например глина, препятствующая проникновению грунтовых вод, вывод о составе подпочвы посредством анализа растений может быть трудно осуществимым.

Рудные месторождения можно обнаружить анализом растений, в первую очередь, там, где кора выветривания, из которой растение извлекает ее минеральные вещества, непосредственно произошла из нижезалегающей рудоносной породы. Однако при этом не должно быть существенного горизонтального перемещения продуктов, образующихся при выветривании, как это происходит в особенно значительных масштабах в случае ледниковых процессов. Областями, где может быть применен фитоанализ,

являются, например, в Германии область Зальгиттер и область Рудных гор. Фитоанализ можно применить также в Фенноскандии и Канаде.

Можно ожидать, что местные колебания концентраций металлов в почве в местной флоре выравниваются, так что при отборе проб, вероятно, можно обходиться относительно меньшими количествами растительного вещества.

Как можно заключить из приведенных выводов, при сравнении состава золы различных растений важно брать пробы с одних и тех же видов деревьев или кустов и из одних и тех же частей растений, причем должны приниматься во внимание запасы почвенных вод [1], кислотность почвы [2] и в известных условиях также и другие физические числовые характеристики. Так, среди торфяных почв имеются различия в pH от 4,4 до 7,3, а в минеральных почвах pH колеблется от 4,8 до 8,2. Следовательно, не следует судить о кислотности почвы исключительно по геологической обстановке. Сложность взаимных отношений между многочисленными свойствами почвы исключает собирательное обозначение почвы посредством единой числовой характеристики. Поэтому при сравнительном фитоанализе должны быть по возможности приняты во внимание влияния различных отдельных почвенных факторов.

Кроме того, несомненно, целесообразно, чтобы растения, с которых отбираются пробы, были примерно одинаковы по величине и однородны. Это необходимо для устранения возможных колебаний состава, вызванных неодинаково развитыми корневыми системами, распространяющимися на различные глубины [3], а также для устранения влияния обусловленных возрастом изменений плазмы клеток [4]. Далее, предпочтительнее брать пробы от живых растений с относительно хорошо развитой корневой системой (деревья, кустарники). Для этой цели могут также служить

---

[1] Исследования запасов воды в почвах показали, что наряду с легкоподвижной и легкодоступной для растений водой часть почвенной воды не может быть усвоена растениями [118].

[2] В общем можно сказать, что кислотность почвы находится между значениями pH 2 и 12, но большинство почв группируется около нейтрального pH 7. Определение концентрации водородных ионов можно произвести просто и быстро [117]. Согласно новой работе Пфайля [94], для этого особенно полезны газовые электроды.

[3] Глубина, до которой однолетние культурные растения используют влажность почвы, большей частью не так уж велика. В общем граница может быть проведена примерно на глубине 4—5 *м* [58]. Деревья, однако, питаются почвенными растворами на гораздо больших глубинах; так, тополь — до 12 *м*, бук — до 25 *м* и т. д. Сила всасывания раствора почвой с глубиной падает, что облегчает усвоение воды корнями.

[4] С увеличением возраста значительно падает способность гидратации, что влечет за собой изменения обмена веществ и химического состояния клеток [93].

упавшие на землю и гниющие растительные остатки. Положительные и отрицательные стороны анализа лесного гумуса по сравнению с анализом, например, живых листьев, были изложены выше.

При помощи фитоанализа представляется возможным приблизительно исследовать почвы неизученных районов в отношении наличия в них тех или иных элементов, их концентраций и минеральных ассоциаций. Предполагается при этом, что область, подвергающаяся исследованию, поросла однообразной гомогенной флорой, например лесом, и если это является необходимым, в результаты анализа будут внесены коррективы на влияние особенностей почвы.

Если область исследования представляет очень большую площадь, то целесообразно принять во внимание географические и климатические особенности ее, так же как и развитие на ее территории различных растительных сообществ, которые всегда предпочитают определенную почву [1]. Иногда также имеет место закономерное отношение между потребностью растения в тепле и содержанием определенных минералов в почве. В северных широтах и на больших высотах известь в почве возмещает недостающее тепло ([69], стр. 173). Бук в Центральных Альпах и в Судетах на высоте более 1000 *м* уже предпочитает известковые почвы [67].

Для выяснения возможности применения сравнительного фитоанализа, безусловно, следует рекомендовать использование обзорных почвенных карт с целью установления типов почв, их возраста и т. д. [2]. Автор полагает, что для целей анализа растений особенно может пригодиться схема так называемой динамической почвенной системы, в которой принимается во внимание не только существующее вещество почвы, охарактеризованное с химической точки зрения, но и процесс образования почвы из первичного вещества [114].

В предлагаемой работе была сделана попытка рассмотреть вопросы, на которые прикладная геофизика едва ли обращает внимание, с указанием возможностей и трудностей применения фитоанализа для прикладных целей, насколько они могут быть охарактеризованы по состоянию относящихся к этим вопросам наук. По данным автора, в соответствующей литературе в насто-

---

[1] При этом нужно принять во внимание, что растения, в общем, становятся тем безразличнее к составу почвы, чем ближе они растут к центру ареалов; напротив, растения с границ ареалов являются более чувствительными [28].

[2] Управление государственной оценки почв выпустило подобные карты, на которых типы почв расчленены с самых различных точек зрения. Так, по их геологическому происхождению выделены почвы на аллювии, делювии и на третичных породах, почвы с высоким содержанием обломков горных пород или грубозернистого материала, почвы выветривания и т. д. [119].

ящее время имеется пока мало исследовательских и эмпирических материалов по этому вопросу [71, 99], поэтому, вероятно, выявятся некоторые дополнительные трудности. Главное, однако, состоит в том, что нет сколько-нибудь принципиальных соображений, которые с самого начала могли бы препятствовать успешному применению сравнительного фитоанализа в соответствующих геологических условиях и на соответствующих почвах [1]. При этом особенно важным является использование достижений некоторых наук, довольно далеких от геофизиков-производственников, например почвоведения, географии растений и физиологии растений. Поэтому более тесная связь этих областей знания с прикладной геофизикой могла бы оказаться плодотворной.

ЛИТЕРАТУРА

1. Arrhenius O., *Bodenreaktion und Pflanzenleben* (Akad. Verl. Leipzig) 1922.
2. Babicka J., Oborsky A., Über das Vorkommen von Gold in Schachtelhalmen, Weitere Artenanalysen einiger Pflanzen von goldführenden Steinsorten, *Bull. int. Acad. Sci. Bohême*, No. 1, S. 1—7; No. 13, S. 1—7 (1936).

[1] Недавно вышла небольшая обобщающая работа Ранкама в *Geologische Rundschau* [99]. Некоторые места из этой работы цитируются для пополнения общей картины.

„Геохимические поиски были использованы впервые примерно 4 года назад шведами С. Пальмквистом и Н. Брундином. Метод испытывался в течение полутора лет и дал неплохие результаты на хорошо известных месторождениях Корнуолла, Девоншира и Уэльса, которые находятся вне железорудного оруденения. Были открыты новые месторождения оловянных и вольфрамовых руд. В Средней Швеции выявились признаки меди, свинца, молибдена и никеля; но иногда получались также и отрицательные результаты.

Автор имел случай в 1939 г. провести исследования в Финляндии. В этой связи следует упомянуть, что, например, в Макола, в Кирхшпиль-Нивала удалось установить при помощи растительных индикаторов наличие никелевых рудных тел, несмотря на покров пустых почв мощность 3—4 *м*. Были получены хорошие результаты также в Северной Америке, даже в железорудных областях. В Канаде и Ньюфаундленде можно было получить признаки руды сквозь почвенный покров мощностью 9—12 *м*.

Метод неоднократно применялся при поисках полезных ископаемых и в областях, некогда покрытых материковым льдом. В этом случае, однако, нужно точно учитывать направление стока грунтовой воды и направление движения материкового льда, а также состав пустых отложений и состав растительности. Подлежащую исследованию область для взятия проб делили на квадраты со стороной 10—100 *м*. Пробы растений или листьев сначала сушили, а затем сжигали в электрической печи. Полученные таким образом пробы золы исследовали спектрографическим методом и величины процентного содержания для различных элементов наносили на карту исследуемой области. В заключение пункты с одинаковой концентрацией металлов соединяли друг с другом линиями равных процентных содержаний".

Следует также упомянуть, что в Германии зарегистрирован патент B 179868, IX *b*/142 *c* — Ismay Zeros mining research Ltd. England, 1937 г. „Опыт поисков и локализации руд и других минеральных месторождений". Работа посвящена анализу растений.

3. Berg G., Leben im Stoffhaushalt der Erde, Barth, S. 42 (1936).
4. Berg G., Vorkommen und Geochemie der mineralischen Rohstoffe, Leipzig, 1929.
5. Beurlen K., Die Bedeutung der organischen Entwicklung für die Erdgeschichte, *Nova Acta Leopoldina N. F.*, **5**, S. 369 (1938).
6. Blanck E., *Handbuch der Bodenlehre*, Bd. I—X und Ergänzungsbd. I (1939). (Diese Bände enthalten ausführliche einschlägige Arbeiten.)
7. Bobko E. W., Über neue für die Pflanze unentbehrliche Elemente. Bodenkunde u. Pflanzenernähr. 4, H. 5/6, 1937.
8. Brandenburg E., Die sogenannte Urbarmachungskrankheit usw., *Z. angew. Bot.*, **13**, S. 456 (1931).
9. Brewer, *Journ. Am. Chem. Soc.*, **58**, p. 370 (1936).
10. Burström H., Über antagonistische Erscheinungen bei der Kationenaufnahme des Hafers, *Svensk bot. Tidskr.*, **28**, S. 157 (1939).
11. Bubnoff S., *Geol. Jahresber.*, III, S. 239 (1941).
12. Buromsky J., Die Salze Zn, Mg, Ca, K, Na und ihr Einfluß auf die Entwicklung von Aspergillus niger, *Zbl. Bakt.* (II), **36**, S. 59 (1913).
13. Bülow K., Deutschlands Wald- und Ackerböden. Einführung in die Bodenbeurteilung im Gelände und die Grundlagen der Bodenschätzung, Berlin, 1936.
14. Bünning E., Botanische Mitteilungen, *Naturwiss.*, **27**, S. 406 (1941).
15. Caner H., Biologisch wichtige chemische Beimengungen der Luft, *„Organismen und Umwelt"*, Steinkopf, 1939.
16. Cappa U., Zinkgehalt von Pflanzenaschen. *Öster. Z. Berg. u. Hüttenw.*, **53**, S. 479 (1905).
17. Carlyle E. C., Manganese in Texas soils and its relation to crop, *Texas agricult. exper. Stat. Bull.*, p. 432 (1931).
18. Clark R. W., Correlation between Radon and heavy Mineral Constant of Soils, *Bull. Am. Assoc. Petrol. Geologists*, **16**, No. 12, p. 1349 (1932).
19. Correns C. W., Mehmel M., Über den optischen und röntgenographischen Nachweis usw, *Z. Kristallogr., Min. Petrogr.*, Abt. A, **94**, S. 337 (1935).
20. McDermott E., Concentration of hydrocarbons in the earth, *Geophysics*, **4**, p. 195 (1939).
21. Elvehjem H. K., *Journ. biol. Chemistry*, **82** (1929).
22. Engelhardt W. V., Über silikatische Tonminerale, *Fortschr. Min. Kristallogr. Petrogr.*, **21**, p. 276 (1937).
23. Ферсман А. Е., *Геохимия*, 1936.
24. Freckmann W., Baumann H., Zu den Grundlagen des Wasserhaushalts in Boden usw, *Bodenkunde u. Pflanzenernähr.*, **2**, H. 3/4 (1937).
25. Frey-Wyssling A., Die unentbehrlichen Elemente der Pflanzennahrung, *Naturwiss.*, **45**, S. 767 (1935).
26. Frey-Wyssling A., Die Stoffausscheidung der höheren Pflanze, 1935.
27. Geilmann W., Über die Verbreitung des Titans in Böden und Pflanzen, *J. Landwirtsch.*, **68**, S. 107 (1920).
28. Gingerberg A., Pflanzengeographisches Hilfsbuch, 1939.
29. Goldschmidt V. M., Grundlagen der quantitativen Geochemie I. und II, *Fortschr. Min., Kristallogr. Petrogr.*, **17**, **18**, S. 112 (1933, 1935).
30. Goldschmidt V. M., Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente und der Atomarten. IX, Norske Videnskaps-Akad. i. Oslo, No. 4, 1938.
31. Goldschmidt V. M., Geochemische Leitelemente, *Naturwiss.*, **20**, S. 947 (1932).
32. Goldschmidt V. M. (und Peters Cl.), Nachr. Göttinger Ges. Math.-Phys. Klasse (1930—1933).
33. Goldschmidt V. M., Geochemische Verteilungsgesetze und kosmische Häufigkeit der Elemente, *Naturwiss.*, **18**, S. 999 (1930).

34. Goldschmidt V. M., The principles of distribution of chemical elements in minerals and rocks. *Journ. Chem. Soc.*, **1**, p. 655 (1937).
35. Gössl V., Die gegenseitigen Beziehungen zwischen einigen Bodeneigenschaften im Lichte einfacher Korrelationsrechnung, *Bodenkunde u. Pflanzenernähr.* H. 3/4, S. 247 (1939).
36. Cradmann H., Die Wasserverhältnisse des Bodens und das Pflanzenwachstum, *Naturwiss.*, **18**, S. 257 (1931).
37. Gradmann H., Untersuchungen über die Abhängigkeit der Transpiration und des Welkens von den Wasserverhältnissen des Bodens, *Jb. wiss. Bot.* H. 4, S. 575 (1932).
38. Greaves J. E., Andersen A., Influence of soil and variety on the copper content of grains, *J. Nutrit.* (II), **11—18**, p. 112 (1936).
39. Grosser G., Die Veränderungen im Chemismus der Eruptivgesteine durch die Verwitterung, *Chem. d. Erde*, **11** (1937).
40. McHargue J. S., Significance of the occurence of manganese, copperzinc, nickel and cobalt in Kentucky blue grass., *Ind. Eng. Chem.*, **18**, p. 172 (1926); **19**, p. 274 (1927).
41. Harkins W. D., *Chem. Rev.*, **5**, p. 371 (1928); *Philos. Mag. Journ. Sci.*, **6**, **42**, p. 319 (1921).
42. Härtel F., Hopfegarten E. H., Forstliche Standortkartierung der Dippoldiswalder und der Hirschbach-Heide südl. von Dresden, Methodischer Beitrag zur Kartierung Deutscher Waldböden, *Abh. d. Sächs. Geol. Landesamts*, H. 15, Leipzig, 1936.
43. Heilmann W., Spektralanalytischer Nachweis von Gold und Platin in Mineralien, *Mitt. d. Hannow. Hochschulgemeinsch*, H. 12, S. 96 (1930).
44. Hock A., Die Reichsbodenschätzung und die bodenkundlichen und standörtlichen Grundlagen, *Ernähr. Pflanze*, **46**, S. 350 (1936).
45. Hoffmann J., Experimentale Erfassung von Uran in lebenden Süßwasseralgen, *Naturwiss.*, **27**, **29**, S. 403 (1941).
46. Hoffmann W., Neuere Untersuchungen über die Ursachen der Urbarmachungskrankheit usw., *Bodenkunde u. Pflanzenernähr.* **13**, 58, S. 13 (1939).
47. Hohn H., *Chemische Analysen mit dem Polarographen*, 1937.
48. Horn O., Die Entwicklung unserer Vorstellung über die Entstehung der Kohlen, *Naturwiss.*, **20**, S. 648 (1932).
49. Hummel J. N., Der natürliche Ablauf der Entropievermehrung und die Lebenserscheinungen (Akad. Verlag. Leipzig, 1942).
50. Jacob A., Hofmann U., Chemische und röntgenographische Untersuchungen über die mineralische Sorptionssutbstanz im Boden, *Beih. angew. Chem.*, **21**, S. 11 (1935).
51. Jacob A., Loofmann H., *Bodenk. u. Pflanzenernähr.*, **21/22**, S. 666 (1940).
52. Jadin F., Astruc A., Relation entre la richesse en manganèse et la proportion de cendres, *Bull. Soc. Chim. France*, **31**, S. 917 (1922).
53. Nommik A., Über die Zersetzungsgeschwindigkeit des gefallenen Laubes und über den Schwund einiger in ihnen enthaltenen Elemente., *Bodenk. u. Pflanzenernähr*, **1/2**, S. 77 (1938).
54. Jenny H., Overstreet R., Cation interchange between plants roots and soils colloids, *Soil Sci.*, **47**, p. 257 (1939).
55. Jensch E., Beiträge zur Galmeiflora von Oberschlesien, *Z. angew. Chem.*, S. 14—15 (1894).
56. Jung E., *Bodenk. u. Pflanzenernähr.*, **9/10**, S. 298 (1938).
57. Kappen K., Die Bodenacidität, Berlin, 1929.
58. Keilhack K., Grundwasserstudien III, Die Beziehungen des Grundwassers zur Land- und Forstwirtschaft, *Z. prakt. Geol.*, S. 125 (1910).
59. Knaust W., Über Sole von Eisenhydroxyd und Manganhydroxyd usw., *Chem. d. Erde*, **4**, S. 528 (1930).

60. Kohl E., Über das Uranpecherz nebst Abkömmlinge im Bereich des Mansfelder Kupferschiefers usw., *Z. prakt. Geol.*, **49**, S. 99 (1941).
61. Krebs A., Fund. Radiol., **5**, S. 89 (1939); также Read J. u. Hottram J. C., *Brit. J Radiol.*, **12**, S. 59 (1939).
62. Krische P., Forschungen und Fortschritte der deutschen bodenkundlichen Wissenschaft 1930—1940; *Forsch. u. Fortschr.*, **18**, S. 85, No. 9/10 (1942).
63. Kubina W., Beiträge zur Kenntnis des Gefüges kohärenter Bodenmasse, *Bodenk. u. Pflanzenernähr.*, **1/2**, 47 (1936).
64. Kuron H., Neue Erkenntnisse in der Bodenchemie, *Techn. Mitt. Krupp.*, **13** (1938).
65. Kurries F., Pagnier J., Bot.-chem. Beobachtungen über die Zinkvegetation von Eupen., *Süd-Limburg. Nat. hist. Maandbl.*, **14**, S. 86 (1925).
66. Lämmermayr L., Übereinstimmungen und Unterschiede in der Pflanzendecke über Serpentin und Magnesit, *Mitt. naturwiss. Ver. Steiermark*, **71** (1935).
67. Lämmermayr L., Die Entwicklung der Bodenassoziation seit dem Tertiär., *Rep. spec. nov. reg. veg.*, Beiheft, **34** (1923).
68. Lappalainen H., Biochemische Studien an Aspergillus niger. *Ofvers. finska vetensk., Soc. Förh.*, **62**, S. 1 (1921).
69. Linstow V. O., Bodenanzeigende Pflanzen., *Abh. preuß. Geol. Landesanst. N. F.*, 114 (1929).
70. Lorch W., Die siedlungsgeographische Phosphatmethode, *Naturwiss.*, **28**, H. 40/41 (1940).
71. Lundberg H., New Technikes in Geoexploration., *Min. and Met.*, **22**, S. 257 (1941). Svenska Prospecterings A., P. M. angående vår geokemiska prospecteringsmetod, Lund, 1939.
72. Lundegårdh H., *Die quantitative Spektralanalyse der Elemente.*, Erster und zweiter Teil, 1929, 1937.
73. Lundegårdh H., Theorie der Ionenaufnahme in lebenden Zellen., *Naturwiss.*, **23**, H. 20 (1935).
74. Lundegårdh H., Ionenkonzentration und Ionenaustausch in der Grenzfläche Protoplasma, Lösung., *Biochem. Z.*, **51**, S. 298 (1938).
75. Lundegårdh H., The trippelanalysis method of testing soil fertility usw., *Soil Sci.*, **45**, p. 6 (1938).
76. Lundegårdh H., Chemisch-physikalische Beziehungen zwischen Pflanzen und Boden, *„Organismen und Umwelt"*, Steinkopf, S. 196 (1939).
77. Lundegårdh H., Burström H., Untersuchungen über die Salzaufnahme der Pflanzen, III, *Biochem. Z.*, S. 235 (1935).
78. Mainzhausen L., Die polarographische Bestimmung der Alkalien und des Kalziums in den Elektrofiltraten basenarmer Waldböden, *Bodenk. u. Pflanzenernähr.*, **14**, S. 290 (1939).
79. Mainzhausen L., Die polarographische Bestimmung der Alkalien und des Kalziums in den Elektrofiltraten basenarmer Waldböden, *Bodenk. u. Pflanzenernähr.*, **14**, p. 290 (1939).
80. Marshal C. E., Mineralogical methods for the study of soils, *Z. Kristallogr. Min. Petr.*, Abt. A., **90**, p. 8 (1935).
81. Mattauch J., Flügge S., Kernphysikalische Talellen, Berlin, 1942.
82. Ter Meulen H., Sur l'accumulation du molybdène chez quelques, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, **51**, S. 593 (1932).
83. Mothes K., Die Bedeutung des Spurenstoffs für die Entwicklung und Vergesellschaftung der Pflanzen, *„Organismen und Umwelt"*, Steinkopf, S. 152 (1939).
84. Nemec B., Gold in Zea Mays, *Ber. dtsch. bot. Ges.*, **53**, p. 560 (1935).

85. Nemec B., Über einige seltenere Elemente in der Asche von usw., *Ber. dtsch. bot. Ges.*, **64**, S. 276 (1936).
86. Nemec B., Babicka J., Oborsky A., Über das Vorkommen von Gold in den Schachtelhalmen. Weitere Aschenanalysen einiger Pflanzen von goldführenden Standorten, *Bull. int. Acad. Sci., Bohême*, No. 1, S. 1—7; No. 13, S. 1—7 (1936).
87. Nier O. A., Gulbransen E., *Journ. Chem. Soc. London*, **61**, p. 697 (1939).
88. Noddack W. I., Die Häufigkeit der Schwermetalle in Wassertieren, *Ark. Zool.*, **32**, A. 4, S. 1—35 (1935); **4**, S. 203 (1939).
89. Noddack I., Über die Allgegenwart der chemischen Elemente, *Angew. Chem.*, **49**, S. 835 (1936).
90. Noddack I., Noddack W., Die Verteilung der nutzbaren Metalle in der Erdrinde, *Angew. Chem.*, **49**, S. 1 (1936).
91. Noddack W., Noddack I., Aufgaben und Ziele der Geochemie, *Freiburger Wiss. Ges.*, H. 26 (1937).
92. Noddack I., Noddack W., Die Häufigkeit der chemischen Elemente, *Naturwiss.*, **18**, S. 757 (1930).
93. Peach J., Plasmaveränderungen während des Alterns pflanzlicher Zellen., *Planta*, **31**, S. 925 (1940).
94. Pfeil E., Ergebn. *Agrikulturchemie*, **4**, S. 70 (1935).
95. Pirschle K., Zur physiologischen Wirkung homologer Ionenreihen, *Jb. Wiss. Bot.*, **72**, S. 535 (1930); Untersuchungen über die physiologische Wirkung homologer Ionenreihen, II, *Jb. Wiss. Bot.*, **76**, S. 1 (1932).
96. Pirschle K., *Planta*, Berlin, **28**, S. 177 (1934).
97. Pirschle K., Die Bedeutung der Spurenelemente usw., *Ergebn. Biol.* **15**, S. 67 (1938).
98. Pirschle K., *Fortschr. Bot.*, **3**, S. 117 (1936).
99. Rankama K., Über eine neue Prospektionsmethode, *Geol. Rund.*, **32**, S. 573 (1941). On the use of trace elements in some problems of practical geology, *Compt. Rend. Soc. Géol. Finlande*, No. 14; *Bull. Comm. Géol. Finlande*, No. 126, p. 90 (1940).
100. Rajewsky B., Einfluß der radioaktiven Umwelt auf die Organismen, *Organismen und Umwelt*, Steinkopf, 1939.
101. Reinders, *Proc. Kon. Akad. Wetensch.*, Amsterdam, **41**, S. 820 (1938).
102. Richter W., Zur Methodik der Schwermineralanalyse von sandigen Sedimenten., *Zbl. Min. Geol.*, Paläont., S. 373 (1939).
103. Rikli M., Richtlinien der Pflanzengeographie., *Fortschr. naturwiss. Forsch.*, **3**, S. 213—321 (1911).
104. Rost F., Spektralanalytische Untersuchungen an sulfidischen Erzlagerstätten usw., *Z. angew. Min.*, **2**, S. 1 (1939).
105. Russel J., *Boden und Pflanze*, Dresden und Leipzig, 1936.
106. Sapper K., *Vulkankunde*, Stuttgart, 1927.
107. Scharrer K., *Biochemie der Spurenelemente*, 1941.
108. Scherzer H., Erd- und pflanzengeschichtliche Wanderungen durchs Frankenland. II, Teil. Die Juralandschaft. 1, Bd. Nürnberg, 1922.
109. Schneiderhöhn H., *Lehrbuch der Erzlagerstätten*, Jena, 1941.
110. Schwinner R., *Lehrbuch der physikalischen Geologie*, **1**, S. 185 (1936).
111. Seemann F., *Leitfaden der mineralogischen Bodenanalyse*, 1914.
112. Sestini F., Über die Beziehung zwischen dem Atomgewicht und der physiologischen Funktion der chemischen Elemente, *Landw. Versuchsstat.*, **32**, S. 197 (1886).
113. Sigmond A., Grundgedanken und Grundsätze meines allgemeinen (dynamischen) Bodensystems usw., *Jb. Min. usw. Bel.-Bd.*, **81**, (B), S. 477 (1939).
114. Steward F. C., Mineral nutrition of plants, *Ann. Rev. Biochem.*, **4** (1935).
115. Strassburger E., Streifzüge an der Riviera. II Aufl., Jena, S. 178 (1904).

116. Stremme H., Die Danziger Arbeiten zur Bodenbenennung, Bodeneinteilung usw., *N. S. Erzieher*, **6**, S. 225 (1938).
117. Trenel M., Ein einfaches Gerät zur elektrometrischen Bestimmung der „Wasserstoffionenkonzentration", insbesondere der Bodenreaktion, *Mitt. hab. Preuß. Geol. Landesanst.*, H. 6 (1925).
118. Vageler P., Der Kationen- und Wasserhaushalt des Mineralbodens, 1932.
119. Vageler P., Grundriß der tropischen und subtropischen Bodenkunde, Berlin, 1930.
120. Vernadsky W. J., Geochemie in ausgewählten Kapiteln (in deutscher Übersetzung von E. Kordes), Leipzig, 1930.
121. Wiegner G., Ionenaustausch und Struktur. Transact. 3, *Internat. Congr. Soil Sci.*, **3**, S. 5 (1936).
122. Wilckens O., Correns C. W., Die Tone, *Geol. Rund.*, **29**, S. 201 (1938).
123. Wilckens O., Die Bedeutung des geologischen Substrats für die Bodenbildung, *Geol. Rund.*, **29**, S. 545 (1938).
124. Виноградов А. П., *Труды биохимической лаборатории АН СССР*, III, 1935.

И. БАБИЧКА

ЗОЛОТО В ОРГАНИЗМАХ [1, 2]

Известно, что золото иногда содержится в растительном и животном материале. Прежние исследования этого вопроса, однако, были обычно случайны и недоказательны. Это происходило главным образом вследствие несовершенства методов химического анализа. И. Бабичка, Б. Немец и А. Оборский рассмотрели вопрос о наличии золота в растениях и животных на основании систематически собиравшихся материалов и многочисленных анализов, проводившихся с 1934 до 1939 г. При этом были сделаны интересные наблюдения и важные выводы:

1. Лишь некоторые растения способны усваивать золото.

2. Накопление золота точно так же характерно лишь для единичных растений; при этом достоверно не установлено, оказывает ли золото благоприятное влияние на рост и жизнедеятельность данного растения.

3. Усвоенное корнями растения золото распространяется в организме растения и накапливается в некоторых органах его. У семянных растений этими органами большей частью бывают семена. Золото в растениях всегда накапливается больше в поздний вегетационный период, чем вначале.

4. Растения усваивают ионизированное золото, которое освобождается из твердого золота, скорей всего из его коллоидного состояния. Коллоидное золото накапливается в природе большей частью в ризосфере, возможно также вследствие деятельности растений и организмов. В случае, если золото находится в почве в форме зернышек, кусочков, пластинок, тонких проволочек и др., оно практически недоступно растениям или доступно для освоения ими с очень большим трудом.

5. Тела низших и высших животных содержат золото, которое переходит к ним из золотоносных растений. В случае, если золото в них обнаружено в форме зернышек, например в желудке некоторых птиц, то оно воспринято как таковое из песка или ила, но не создано за счет накопления при питании золотосодержащими растениями.

ВВЕДЕНИЕ

В 1934 г. я вместе с проф. Б. Немецом сжег в электрической печи несколько различных проб семян кукурузы из окрестностей словацкого городка Осланы. Целью работы было установить,

---

[1] Babička J., Gold in Lebewessen, *Microchem.*, **31**, p. 201—253 (1943).

[2] В данной статье автор часто ссылается на результаты работ других исследователей, не давая этих работ в списке литературы, а лишь ограничиваясь указанием фамилии исследователя и иногда также года опубликования работы (в круглых скобках). Редакция не имела возможности исправить этот дефект. — *Прим. ред.*

сколько золы содержат различные пробы и как различаются золы между собой по химическому составу. Затем мы растворили образцы золы в разбавленной соляной кислоте и изучили под микроскопом нерастворимый остаток. При этом мы в нескольких случаях наблюдали весьма интересные блестящие таблички или тонкие проволочки.

Для подробного ознакомления с ними мы выделили из золы семян кукурузы большое число таких частиц и подвергли их основательному рассмотрению. Многие из них были так велики, что их можно было увидеть в отраженном свете невооруженным глазом.

Мы проделали также реакции на золото, так как блеск этих частиц был поразителен и напоминал блеск золотых частиц в шлихе. Уже ориентировочные исследования, например растворимость частиц только в царской водке, цианистом калии и бромной воде, начали подтверждать наши предположения.

После растворения частиц в вышеуказанных растворителях были проведены качественные реакции на золото. Кроме обычных реакций, мы применили также микрохимическую реакцию Файгля с диметиламинобензилиденроданином и бензидином. Все эти реакции дали положительный результат. Тем не менее возникли обоснованные сомнения: действительно ли установленное золото имело растительное происхождение и не попало ли оно случайно в золу в виде частиц от золотых предметов, например золотых очков, карманных часов, цепочек, колец и других вещей, которых касается работающий в лаборатории. Однако золото удалось обнаружить в золе растений также и тогда, когда эти предметы были исключены. Поэтому было предпринято систематическое исследование.

Следует упомянуть, что присутствие золота установлено не только наличием частиц; оно сказалось также в изменении окраски фарфоровых чашечек и тиглей, в которых сжигали зерна кукурузы: все они окрасились в пурпурно-красный цвет, характерный для глазури, содержащей золото.

Совместно с Немецом мы исследовали это явление с биохимической точки зрения. Материал для этого исследования систематически собирали в районе Осланы в течение года. Так как оказалось, что, кроме кукурузы, и другие растения содержат золото, исследование было распространено также и на окрестности Коморн, Нойзоль, Ойле, Рауднай и Смолотель.

В общем было собрано большое количество не только растительного, но и животного материала, определение содержания золота в котором также представляло значительный интерес.

Систематическое изучение собранного материала потребовало работы на протяжении более 5 лет.

Исследование потребовало специальной техники, причем, кроме приведенных в литературе методов, был применен коллоидно-пектиновый метод, который нами разработан и который себя очень хорошо оправдал.

При изучении золы проводилось не только качественное и количественное определение золота, но и полный анализ золы. При этом мы столкнулись с рядом интересных фактов, касающихся главным образом элементов, встречающихся в растениях в малых количествах (микроэлементы).

Чтобы объяснить механизм усвоения золота и выяснить физиологическую функцию последнего, материал собирали не только в местах, где встречается золото, но и на земельном участке института, где в землю добавляли золото; были также выведены растения в питательных растворах, содержавших растворимые соединения золота (большей частью $AuCl_3$).

Для того чтобы быть уверенным в совершенном контроле, мы просили нескольких специалистов произвести анализы пересланных нами проб или проб, собранных ими самими. В числе этих исследователей прежде всего должны быть названы Шерба-Бем, Шплихаль, Смолеж, Вернадский, Виноградов, Барвиж, которые независимо от нас выполнили анализы семян кукурузы и почв. Указанные исследователи подтвердили наши результаты.

Как было упомянуто, мы собирали растительный и животный материал не только в Словакии в районе Осланы, но и на острове Большой Шютт около Шемницы и Кремницы, далее в Богемии близ Рауднай, Ойле и Смолотель. Эти места известны как золотоносные. Для сравнения отбирали образцы известковых почв, с одной стороны, из окрестностей Праги (Леты близ Добшиховиц), с другой стороны, — из богатых известью Белых Карпат.

Подходящим объектом для исследования оказались также различные микроорганизмы, и с ними также было проведено большое число опытов.

На материале животных из Осланы мы могли хорошо проследить соотношения между золотосодержащими растениями и травоядными животными, употребляющими эти растения в пищу.

При объяснении механизма усвоения, распространения и отложения золота в растениях нам пригодились исследования Прата, изучившего распространение и отложение золота в органах растений с помощью электроинъекций и сподограмм.

В процессе пятилетней работы было не только собрано огромное количество материала, но также большое число данных, дополнивших исследования о золоте, опубликованные нами прежде.

ЭЛЕМЕНТЫ, ВСТРЕЧАЮЩИЕСЯ В РАСТЕНИЯХ В МАЛЫХ КОЛИЧЕСТВАХ

Изучая литературу, в которой приводятся анализы золы растений (см., например, [10, 17, 53, 56] и др.), мы заметили, что принимаются во внимание главным образом семь элементов, присутствующих в золе растений в больших количествах. Данные об элементах, присутствующих в малых количествах, не приводятся, так как этим элементам не придавалось значения. Только в последнее время надлежащее внимание уделяется и этим элементам. К числу последних относятся прежде всего так называемые олигобиогенные элементы, например Cu, Zn, B, Mn, значение которых для питания растений оценили только сравнительно недавно в результате исследований 30-х гг.

Таким образом, перед физиологией растений встали новые задачи, так как, кроме необходимых биогенных или макробиогенных элементов, нужно было принимать во внимание микробиогенные или олигобиогенные элементы, причем число последних установлено далеко не точно. Поэтому само понятие «необходимый элемент» оказалось неполным, требующим дальнейшего исследования для выяснения конкретных функций олигобиогенных элементов. По этому вопросу имеются уже многочисленные высказывания различных авторов, в том числе Мейера, Нольте, Хагера и Штилленверка, Немеца, Бабички, Хоса, Рида, Бортельса и других.

Еще совершенно не изучена возможность замены в физиологическом обмене в растениях одного элемента другим, а также «полезность» или необходимость отдельных элементов.

Другая проблема заключается в выяснении взаимосвязи между растениями, почвой и средой. Характеристика и любое обобщение отдельных анализов образцов золы без выяснения широких зависимостей иллюзорны. Из многих тысяч анализов вытекает, что присутствие в золе растений различных элементов непосредственно зависит от среды, в которой растение живет. Остается загадочным, почему растение в одних условиях усваивает какой-либо элемент и даже накапливает его, в то время как тот же вид растения в другой среде вообще не содержит этого элемента и при этом также хорошо развивается.

Линстов в своих работах четко сформулировал отношение многих растений к среде, а именно к почве, и указал их особенности. Рядом анализов установлено, что металлы, которые рассматривались как яды для растений, не только усваиваются многими из них, но могут также быть накоплены растениями в сравнительно больших количествах.

На протяжении ряда лет, когда мы в сотрудничестве с Б. Немецом разрешали проблему присутствия в растениях тяжелых

металлов, нам удалось получить экспериментальные доказательства усвояемости ртути — металла с большим атомным весом — растениями, произрастающими на открытых участках; при этом оказалось, что тела растений могут даже содержать металлическую ртуть.

В. Палладин указывает, что в золе растений, если они растут на обыкновенной почве, как правило, встречается 31 элемент: сера, фосфор, хлор, бром, иод, фтор, бор, кремний, калий, натрий, литий, рубидий, магний, кальций, стронций, барий, цинк, ртуть, алюминий, торий, титан, олово, свинец, мышьяк, селен, марганец, железо, кобальт, золото, никель и медь. К этому надо добавить еще шесть элементов, а именно: цезий, радий, бериллий, скандий, ванадий и хром.

Функция многих элементов не ясна. Может быть, они являются балластом, а может быть, — наполнителем (это мнение высказывал Шталь-Шрёдер). Бланк, например, предполагает, что натрий и кремний, попадающие в растения с водой, играют роль балласта и что растение не может эти вещества хорошо использовать.

Хидден указал на отношение растений к химическому составу почвы и на индивидуальную способность их к отбору соответствующих элементов. Он нашел в золе растений из Колорадо титан, барий, стронций и литий. Эти элементы находились в почве, на которой произрастали растения. При этом люцерна была богата барием и стронцием, но весьма бедна литием. Особенно богат барием был клевер. *Nicotiana affinis* (душистый табак) содержал много бария, стронция и лития, в то время как 9 проб *Nicotiana tabacum* (виргинский табак) содержали преимущественно литий. Восемь проб содержали, однако, барий и только следы стронция. В листьях кукурузы находилось много бария, стронция, лития и титана; в картофеле — преимущественно барий и в виде следов стронций, литий и титан.

Анализы, проведенные Вернадским, Виноградовым и всей их большой научной школой, указывают на важность химического состава среды, в которой живет растение, а также на индивидуальную способность растений усваивать из среды отдельные элементы. Из данных школы Вернадского вытекает также относительное богатство элементов, которые содержатся в растениях, что особенно подтверждается многими тысячами анализов водных растений из различных местностей. Заслуга Вернадского и его школы заключается также в том, что они показали соотношение между элементарным составом растительных организмов и травоядных животных, питающихся этой растительностью. По их наблюдениям, элементы, присутствующие в растениях, можно обнаружить также и в животных.

Б. Немец и И. Бабичка наглядно доказали, что золото, содержащееся в растениях, переходит в тела травоядных животных, обитающих в местностях, где имеется золото, и питающихся золотосодержащими растениями.

Растения как индикаторы некоторых элементов в почвах и породах

С химико-аналитической точки зрения существенно то обстоятельство, что прежние анализы зол растений начинались с третьей аналитической группы, то есть с группы железа, которое само находится в золе растений в большом количестве. Руководства по таким анализам в справочниках по биохимии или по физиологии растений начинались, как правило, с определения железа и совершенно пропускали элементы первой и второй аналитических групп. Из третьей группы, кроме того, не характеризуется подгруппа хрома. Этим объясняется, почему обычно не приводятся данные о содержании алюминия, хрома, марганца, никеля, цинка и других элементов. Отсутствие таких данных обусловлено также и тем, что эти анализы были выполнены главным образом макрохимическим путем. В других случаях содержание элементов третьей группы указывается суммарно как количество окислов типа R_2O_3. Это закономерно и также вполне понятно.

Разделение отдельных элементов друг от друга очень затруднено и требует стандартной и точной методики, в особенности при сравнительно малых количествах Ti, Cu, B, Zn, Mn, Co, Ni и прочих элементов [1]. Когда в некоторых анализах все же приводятся данные о содержании какого-либо элемента, то это происходит потому, что он скопился в растении в больших количествах и поэтому обратил на себя внимание. Подобные случаи уже известны специалистам, и некоторые из них применяют такие данные на практике. Наконец, известно из литературы и из практики, что часто растения рассматриваются как индикаторы богатства почвы некоторыми элементами и что это знание полезно не только в сельском хозяйстве, но иногда и в горном промысле.

Так, например, золотоискатели в Квинсленде при поисках месторождений золота и серебра прослеживали кусты жимолости (*Lonicera confusa DC*), которые предпочитают расти на почвах, содержащих золото и серебро. Повидимому, для таких поисков особенно благоприятна весна — пора цветения жимолости. Белые цветы этого вида жимолости очень отчетливы и видны издалека. Стреч упоминает маленький куст, растущий на золотосодержащих калифорнийских горных породах; хотя он не приводит

[1] В настоящее время процесс усвоения организмами различных микроэлементов в совершенстве определяется при помощи меченых атомов. — *Прим. ред.*

название куста, однако указывает, что место его нахождения тесно связано с залежами золотоносных сланцев.

Существует, между прочим, и ряд других растений, характерных для залежей некоторых металлов, а также ряд растений, в которых тот или иной металл содержится в больших количествах.

Ниже для обзора приведены цитированные по Линстову названия растений, часто встречающихся на почвах, содержащих соединения цинка: *Viola calaminaria, V. lutea, V. multicaulis* (различные виды фиалок), *Thlaspi alpestre, T. calaminare* (различные виды яруток), *Alsine verna* (минутария весенняя), *Armeria Halleri* (армерия, гвоздичник), *Silene inflata* var. *glaberina* (смолевка) и *Arabis Halleri* (резуха). В сравнении с другими содержание цинка в названных растениях обычно велико. Так, по Бауману, *Thlaspi calaminare* содержит 21,30%, *Viola calaminaria* — 4,28%, *Armeria Halleri* — 6,27% и *Silene inflata* var. *glaberina* — 2,66% окиси цинка (ZnO).

Шимпер и Риссе нашли у *Thlaspi calaminare* в золе корней 1,66%, в стебле 3,28%, в цветах 3,24%, в листьях 13,12% ZnO. По их исследованиям, следовательно, наиболее богаты цинком листья. Названные растения поразительно пышно растут на почвах, богатых цинком; другие растения, которые растут вместе с ними или по соседству, наоборот, как указывает О. Линстов, выглядят поврежденными и в случае, когда почва содержит 0,24% окиси цинка (из расчета на сухое вещество), растения начинают гибнуть.

Однако ядовитость цинка индивидуальна и ее трудно обобщить. На грибок плесени *Aspergillus niger* цинк уже заметно действует в количестве 1 : 50 000 000. У высших растений цинк, по Жавилье, почти всегда вызывает хлороз.

Енш изучил растения, произрастающие на отвалах цинксодержащих пород в Верхней Силезии, и нашел во всех растениях цинк, главным образом, однако, у *Tussilago farfara* (мать-и-мачеха) и *Polygonum aviculare* (горец птичий; гусятница). Зола *Molinia altissima* (молиния) также содержит 0,265% цинка. Равным образом содержат цинк *Anagallis collina* (очный цвет) и *Cistus monspeliensis* (ладанник). В вике, фасоли, ячмене, пшенице, буке, сосне и березе также были найдены следы цинка. Из морских водорослей обычно упоминаются как богатые цинком *Zostera maritima* и *Fucus vesiculosus*. Лабораторные опыты показывают, что растения могут усваивать цинк только из очень разбавленных соединений.

На отвалах, куда идут отходы медьсодержащих пород (Эйслебен, Виппер, Кеннерн), или непосредственно на почвах, содержащих медные соединения, растут чаще всего *Alsine verna* (присущая также цинксодержащим почвам), *Armeria vulgaris, A. Halleri, A. campestris* (различные виды гвоздичников), *Silene*

otites (смолянка мелкоцветковая), *Polycarpa spirostyles* (Австралия, Квинсленд, где они, по Бейли, указывают на медные месторождения). Прат нашел в Словакии (Спания долина) *Agrostis vulgaris* и *Melandrium rubrum* на почве, содержавшей 2,5% карбоната меди; зола этих растений содержала также 4,5% карбоната меди. Нам затем удалось выращивать эти растения в течение ряда лет в почве, в которую добавлялось 2,5% $CuCO_3$. Это высокое содержание карбоната меди в почве, как это наблюдал И. Кожинек, ни в какой мере не принесло ущерба некоторым микроорганизмам. Следы меди были обнаружены во внутренних частях семян *Theobroma cacao* (0,002 до 0,004%), в то время как скорлупа их содержала от 0,0035 до 0,025% этого металла. На основании собственных анализов я могу сказать, что почти все растения из этих областей Чехии и Словакии содержат медь.

Некоторые растения в состоянии терпеть и усваивать медь в высокой концентрации, например дикие и выращенные *Polygonum aviculare, Lactuca virosa* (латук ядовитый). *Daucus carota* (морковь дикорастущая), *Lupinus albus* (люпин белый) содержит меди 0,29%, ячмень — 0,12, рожь — 0,09, пшеница — 0,7, горох — 0,11, соевые бобы — 0,10, чечевица — 0,15, перец — от 0,025 до 1,35, бобы — 0,38% и т. д.

По Вемеру, медь находится в *Pinus picea* (сосна), *Cedrus Libani* (кедр), *Daphne alpina* (волчеягодник), *Triticum pannonicum* (пшеница дикорастущая), *Cucurbita pepo* (тыква), *Cucumis citrellus* (дыня), *Strychnos nux vomica, Ipomea purga* (ипомея), *Sambucus nigra* (бузина черная), *Adoxa moschatellina* (адокса мускусная), *Vitis vinifera* (виноград европейский), *Thymus serpyllum* (чебрец), *Galium mollugo* (подмаренник мягкий), *Festuca ovina* (овсяница овечья), *Viola hirsuta.* Зола *Taraxacum officinale* (одуванчик аптечный), растущего на меденосной почве, содержит 0,032% меди, *Galium mollugo* — 83,3 *мг* в зеленых частях и в корнях 200 *мг* (отнесено к 1 *г* сухой массы), *Trifolium pannonicum* (клевер) содержит 3% меди, зола *Polygonum aviculare* (гвоздичник птичий) обнаруживает от 0,032 до 0,049% CuO.

Масло из *Dryolealanops aromatica* (камфорное дерево с Борнео) окрашено в зеленоватый цвет присутствующей в ней медью, то же относится и к маслу из *Melaleuca leucadendron.*

По Хаттензауэру, зола *Molinia altissima* содержит 2,041% PbO и 0,266% CuO. 1 *кг* древесины дуба *Quercus macrocarpa* содержит 200 *мг* меди. По Ф. Чапеку, можно обнаружить тонко распределенную металлическую медь в древесной и лубяной частях этого растения.

Фрейтаг установил медь и цинк в листьях бука, березы, ржи, кукурузы и пшеницы. Известны далее анализы зол листьев табака и табачных изделий, причем было установлено, что они содержат 0,34% CuO.

В табл. 1 указано процентное содержание CuO в золе некоторых растений по данным Вике (1864).

Таблица 1

Растения	CuO, процент к золе	Растения	CuO, процент к золе
Sisymbrium officinale (гулявник аптечный)	0,046	*Fagus silvatica* (бук лесной), кора	0,054
Lactuca virosa (латук ядовитый)	0,086	*Quercus* (дуб), древесина	0,06
Trifolium sativum (клевер)	0,033	*Quercus*, жолуди	0,04
Morus alba (тут белый), листья	0,024	Пшеница озимая	0,21
Quercus superb. (дуб), листья	0,094	Пшеница яровая	0,11
Fagus silvatica (бук лесной), листья	0,196	Рожь	0,19
Tilia (липа), листья	0,066	Ячмень	0,12
Platanus (платан), листья	0,012	Овес	0,38
		Фасоль	0,04
		Кукуруза (*Nonarotello*)	0,39
		Кукуруза (*Mauthner*)	0,06

По Флорану и Леви, в 1 *кг* фасоли содержится 13,6 *мг* меди, в капусте — 8,3, в зерне — 8,2, в моркови — 8,0, в кукурузе — 7,4, в горохе 7,0, в картофеле — 6,0 и в чечевице — 5,8 *мг*. Геритол обнаружил медь в продуктах питания, а именно: в 1 *кг* свежих продуктов содержится от 1,1 до 17,1 *мг*. По его данным, особенно богаты медью злаки.

Леман исследовал содержание меди в 1 *кг* сухого вещества растений, произрастающих на почвах, содержащих 0,27 — 0,39% меди.

Данные Лемана (в *мг/кг*) следующие:

Таблица 2

Thymus serpyllum (чебрец)	187,5—223,0	*Gallium mollugo*, корешки	200,0
Taraxacum officinale (одуванчик аптечный)	320,0	*Viola hirsuta*, листья	160,7
Gallium mollugo (подмаренник мягкий), листья	83,3	*V. hirsuta*, корень	327,3
		V. hirsuta, зола	560,0

Мак-Харджи, анализировавший растения из штата Кентукки, обнаружил в золе, кроме меди, также цинк, никель и кобальт.

Данные Мак-Харджи (в *мг* на 1 *кг* золы) приведены в табл. 3.

Таблица 3

Растения	Zn	Cu	Ni	Co
Poa pratensis (мятлик пинежский)	28,0	7,5	Следы	Следы
Соя, листья	110,0	8,0	»	»
Соя, семена	18,4	12,0	3,92	»

Корнэк указывает, что морские водоросли часто богаты медью и марганцем и, кроме того, содержат также серебро, мышьяк, кобальт, никель, свинец, цинк и изредка висмут, олово, галлий, молибден и золото.

Автор обнаружил в золе из видов лавровишни — *Padina pavonia* с острова Арбе (Далмация) — 15% марганца.

Берг указывает на содержание в продуктах питания человека наряду с другими элементами цинка, меди, никеля и кобальта, реже — цезия, рубидия и лития.

Эммерлинг и Колкович указывают, что в травах вейник и полевица (*Agrostis* и *Calamagrostis*), иве и ели, так же как и в *Armeria Halleri* из Гарца, содержатся медь, цинк и свинец. Результаты этих исследователей приведены в табл. 4 (цифры даны в процентах к золе).

Таблица 4

Растения	Zn	Cu	Pb
Травы	1,78	0,14	3,56
Armeria Halleri (армерия)	0,92		0,13
Salix viminalis (Splint) (ива корзиночная)	12,4	0,14	0,48
Сердцевина дерева	1,46	0,25	3,10
Корень	0,83	0,22	1,73
Ель (древесина)	0,02	0,22	0,13

Почва, на которой растут названные растения, содержит PbS, ZnS и $CuFeS_2$.

Хаутензауер анализировал золу *Molinia altissima* (молиния) из Кенигсберга близ Райбла и обнаружил в золе, количество которой составляло 2,24% от веса растения, присутствие малых

количеств многих элементов. Определенные Хаутензауером компоненты следующие:

SiO_2	28,656	MnO	0,222	Щелочи	57,871
PbO	2,041	ZnO	0,265	SO_3	2,528
CuO	0,266	CaO	1,418	P_2O_5	3,194
Fe_2O_3	1,419	MgO	1,322	CO_2	0,798

Хром также обычно обнаруживается в растениях. В качестве примера приводят чаще всего виноградные лозы, во всех частях которых спектроскопически может быть обнаружен хром и один из видов калины (*Viburnum dentatum*). Зола плодов *Ilicoides mucronata* содержит 0,016% Cr_2O_3. Роза, по данным О. Вемера, может содержать 0,005% CrO.

Форхаммер обнаружил в буке кобальт, никель, марганец, медь, цинк, олово и свинец. Вернадский нашел кобальт во мхе из окрестностей Киева. Бернард и Мокрагнат обнаружили кобальт в гречихе, никель в райских яблоках и в горохе.

Fucus, представитель семейства водорослей, обладает способностью усваивать, кроме иода и брома, также серебро, медь, хром, ванадий, кадмий и др.

В штате Монтана, США, серебряные месторождения были открыты по наличию *Eriogonum ovalifolium*. Как указывает Круше, на оловянных отвалах в Рудных горах часто растет *Trientalis europea* (седмичник европейский), что особенно поразительно, так как это растение очень редко встречается в других местах во всей этой округе. Однако я не нашел никаких указаний на то, содержит ли зола этого растения олово.

Согласно Беку, *Sempervivum soboliferum* (живучка отпрысковая) предпочитает оловянные отвалы, так же как и вообще оловянные месторождения. Форхаммер еще в 1885 г. обнаружил олово в буке, дубе, сосне, березе и во мхе торфяников. Над месторождениями свинецсодержащих пород в Мичигане и Висконсине растет *Amorpha canescens* (аморфа), а в Миссури — *Rhus* (сумах) и *Sassafras* (американский лавр, сассафрас).

По данным Фогтерра (1894), семена *Randia dumetorum* содержат следы свинца.

Очень интересным объектом биохимического исследования является марганец, который, по литературным данным, редко встречается в составе растений. Физиологические функции его обстоятельно изучались особенно в последнее время. Характерно для марганца, как и для многих других элементов, что в малых количествах он необходим для растений, а в больших количествах ядовит. Однако минимальная токсичная концентрация

марганца для отдельных растений очень различна, так как растения могут в широких пределах приспосабливаться к этому элементу в зависимости от условий среды. Усвояемость марганца и концентрация его, вызывающая гибель растения, индивидуальна для каждого вида.

По Хеджи, *Digitalis purpurea* (наперстянка пурпурная) очень часто встречается на почвах, богатых марганцем.

По Танфилиеву, зола плодов *Trapa natans* (водяной орех, чилим) содержит до 14% Mn_3O_4. Этот интересный случай может служить хорошей иллюстрацией способности растения накапливать отдельный элемент, так как вода, в которой водяной орех растет, содержит от 0,00002 до 0,00004 Mn_3O_4.

Согласно Вольфу, в золе листьев бука может содержаться 11,25% Mn_3O_4 при содержании Fe_2O_3 1,07%. Зола березы содержит 14,47% Mn_3O_4 и 1,43% Fe_2O_3, *Strychnos toxifera* — 11,30% Mn_3O_4.

По Швендереру (1878), марганец составляет большую часть золы пихты *Pinus abies*; в золе игол этого дерева находится 35,53% и в золе коры — 41,23% Mn_3O_4. Я не могу подтвердить эти указания собственными анализами, так как, по моим данным, содержание марганца в золе у представителей рода *Abies*, по крайней мере, в 10—15 раз меньше.

Молиш также указывает на высокое содержание марганца в пихте (в коре 40% и в иглах 28% Mn_3O_4).

Гесль указывает, что марганец чаще встречается в древесине хвойных, чем лиственных деревьев.

Моменэ предполагает, что марганец в растениях связан с органическим веществом, главным образом с кислотами. Он указывает концентрацию марганца в злаках, равную 1 : 15 000 до 1 : 5 000. По данным этого исследователя, в 50—60 *г* золы чая содержится приблизительно 5 *г* марганца. В качестве примера плодового растения, богатого марганцем, Моменэ приводит также какао.

Марганец можно, как правило, найти в золе моркови, репы, цикория, щавеля, петрушки, гороха, люпина (наиболее богаты листья), плюща, сабельника, бузины, лесной виноградной лозы, василька и льна.

Бертран указал на присутствие марганца в двух видах сумаха *Rhus succedanea* и в *R. vernicifera*.

Роль марганцевых бактерий при образовании гидроокислов и карбонатов марганца является проблемой, достойной особого исследования. Как показывают новейшие изыскания, эти процессы аналогичны процессам, протекающим при действии железобактерий. Из водных растений обычно приводят *Zostera marina* (морская трава) и *Padina pavonia* в качестве примера растений, богатых марганцем.

Титан рассматривался раньше как элемент, который встречается в растениях совершенно случайно. Благодаря Бертрану и его школе оказалось, что, напротив, титан встречается регулярно в фанерогамных растениях. Особенно богаты этим элементом зеленые листья. Обычно в 1 *кг* свежесрезанных растений имеется 1 *мг* титана. В 1 *кг* свежих *Polypodium vulgare* (горец обыкновенный), *Fucus*, *Pelvetia*, *Himanthalia*, *Ascophillum* и *Cystoseira* содержится более 1 *мг* титана. Из грибов в 1 *кг* некоторых боровиков, шампиньонов и сыроежек находится приблизительно $^1/_2$ *мг* титана.

В табл. 4 приведены данные о содержании титана в растениях (в весовых процентах).

Таблица 4

Растения	Свежие	Сухая масса	Зола
Psaliota campestris	0,4	2,4	27,2
Boletus edulis	0,7	7,2	54,7
Russula adusta	0,5	4,8	77,1
Laminaria flexicaulis	—	6,0	48,1
Laminaria saccharina	—	5,4	36,4
Himanthalia lorea	—	24,0	72,0
Pelvetia canaliculata	1,9	6,0	25,2
Ascophyllum nodosum	0,9	3,0	16,0
Fucus vesiculosus	—	9,0	35,6
Fucus platycarpus	—	3,0	10,4
Fucus serratus	4,5	18,0	108,0
Cystoseira Huds	—	3,9	9,2
Polyporus vulgaris	3,0	18,0	145,0

НАХОЖДЕНИЕ ЗОЛОТА В ПРИРОДЕ

Золото — элемент с атомным весом 197,2 и с порядковым числом 79, образующий одно- и трехвалентные соединения.

В природе золото встречается в первичных и вторичных месторождениях. В первичных месторождениях оно встречается в форме жил, залежей или вкраплений в минералах, например в кварце, различных колчеданах и т. п.

При разрушении коренных пород золото из первичных попадает во вторичные месторождения, то есть отложения ручьев и рек, из которых его добывают промыванием.

Если принять во внимание, что угли всех геологических периодов содержат золото и что элементарный состав угля обусловлен составом растений, из которых произошел уголь, то это

дает основания для предположения о растительном происхождении золота в углях. Линкольн ([28], стр. 265) пишет: «Уголь обычно является золотоносным. Отмечено, что уголь, добываемый близ Ньюкэстля, штат Вайоминг, содержит золото на сумму от 1 до 5 долларов на тонну [14]. Известно, что зола углей из Плезент-Велли, штат Юта, и из Кеммерера, штат Вайоминг, содержит золота в среднем на сумму от 60 до 80 центов на тонну. Зола пиритоносного угля из Бату Беламан, остров Борнео, также содержит золото [31]. Образец из Кэлпа, изученный Ливерсиджем, содержал 1,4 *г* золота на тонну ([4], стр. 299). Ливерсидж нашел также золото в устричных раковинах и 108 *мг* на тонну в чилийской селитре, породе органического происхождения». В конечном счете можно заключить, что золото, содержащееся в селитре, также имеет растительное происхождение.

Ньюберри подверг исследованию старые деревянные крепи из 13 давно затопленных шахт и нашел, что они содержат золото. Часто, однако, в старой крепи золото присутствует в таких малых количествах, что оно с трудом поддается химическому определению. Сердцевина древесных стволов так же золотоносна, как и поверхностные слои, и так как с физико-химической точки зрения трудно объяснить проникновение золота к центру стволов, то приходится полагать, что оно является следствием известного привлечения золота органической древесной субстанцией [40].

Я сам часто имел случай наблюдать, как золото выделяется из золотоносных растворов на древесине. При этом золото переходит в красную коллоидную форму, которая крепко прилипала к поверхности деревянных предметов.

Исследования, касающиеся нахождения золота в природе, установили, что там, где золото находится в красной коллоидной форме, оно связано в подавляющей мере с ризосферой [1]. На острове Шютт в окрестностях Колож-Нема ризосфера оказалась богаче золотом, чем нижележащие слои, на величину до 50%. Из этого, вероятно, можно заключить, что вещества, обусловливающие обогащение золотом ризосферы, являются органическими. Места, где в почве было больше железа, по содержанию золота поразительным образом отличаются от областей, бедных железом. Согласно целому ряду наблюдений, железо имеет большое значение при усвоении золота растениями. Как отмечает Немец, в аналитической практике следует обращать особое внимание на присутствие железа, потому что оно или высаживает золото соответственно своей валентности (Fe^{+2}), или растворяет его (Fe^{+3}). В природе трехвалентное железо способствует усвоению золота растениями.

[1] Слой почвы с корнями. — *Прим. ред.*

Барвиж (1927) приводит интересные сообщения о выделениях золота в кварцевых жилах и соглашается с взглядом Семпера и Браунса (1896) относительно цементирования золотом друз кварца. Он считает, что золото может растворяться в минеральных растворах. В небольшой статье «Le zlatých hor jílovských» он цитирует очень интересный доклад гофмейстера того времени в Ойле Стефана Берника (оригинал 1626 г. находится в архиве Праги). «...Когда с 1565 до 1566 г. в шахте Радлин была откачана вода на отрезке глубиной более чем 80 сажен, дошли до ворота, и когда также оттуда была откачана вода, то увидели, что пустая порода была покрыта тонким порошкообразным золотом, как будто кто-то покрасил этот камень желтым шафраном; по данным горного регистра, хранящегося в управлении в Ойле, этого золота было добыто несколько фунтов...» Ясно, что обособившееся золото выделилось из воды. Согласно Семперу, золото в Семиградье обязано своим происхождением исключительно этому процессу (ср. [4]). Дэнтрэ обнаружил в водах Австралии золото; ряд исследователей описывает выделение золота в паровых котлах, которые питали шахтной водой. В Семиградье, Техасе и Австралии отмечены случаи выделения значительных количеств порошкообразного золота на деревянных предметах, найденных, как указывает Кохем, в бывших под водой штольнях. Кохем приводит также случаи обнаружения золота в золе деревьев, росших в окрестностях затопленных шахт. Барвиж [4] пишет: «Золото растворимо во многих веществах, в том числе и в воде; такие растворы содержат различные соединения золота; они растворяются уже в чистой воде и в присутствии осадителя они вновь выпадают. Не один уже раз золото находили в бревнах, которыми были закреплены золотые рудники. Из этого следует, что вода в таких рудниках содержит некоторое количество растворенного золота, и оно вновь осаждается где-то в другом месте». Браунс (1896) также приводит примеры растворения и выпадения золота из водных растворов.

Личные наблюдения и исследования автора настоящей статьи также подтверждают возможность осаждения золота на деревянных предметах в затопленных рудниках. Пектиновые вещества, находящиеся в древесине, способствуют выделению золота в коллоидной красновато-фиолетовой форме. Далее, многолетние наблюдения позволили установить, что рудничная плесень также может оказывать значительное влияние на перевод золота из ионной в коллоидную форму. Прат обратил мое внимание на то, что грибок плесени *Penicillum glaucum* превратил 0,01-процентный раствор $AgCl_3$ в голубое коллоидальное золото, которое выделилось на пленках плесени, на пробке и на стенках сосудов. Я сам в ряде случаев наблюдал выделение золота из раствора под влиянием микроорганизмов. Следовательно, не исключена воз-

можность того, что и рудничная плесень оказывает влияние на выделение золота из водной среды.

В природе известен также ряд неорганических соединений, которые могут способствовать растворению золота и его соединений и стабилизировать образовавшиеся растворы. Кислород воздуха не оказывает никакого влияния на растворение золота. Штелер свидетельствует о растворимости золота в воде и в кислотах:

«В воде, фосфорной (Бертело, Леккер), мышьяковой, азотной, хромовой (Муспрат), серной и соляной кислотах золото обыкновенно заметно нерастворимо. Согласно Хероузу, золото медленно растворяется в концентрированных H_3PO_4, H_3AsO_4, H_2SO_4 в присутствии HCl, $KMnO_4$, MnO, Mn_2O_3, Mn_3O_4, PbO, Pb_2O_3, Pb_3O_4, CrO, Ni_2O_3. Аверкиев наблюдал растворение золота в концентрированной соляной кислоте в присутствии спирта, глицерина, формальдегида различных сахаров, триоксиметилена, хлороформа и хлоралгидрата. Растворение золота может происходить и в других условиях, но они не приемлемы с физиологической точки зрения, потому что в этом случае золото переходит в форму, из которой растения не могут его усваивать или выделять.

Точно также интересны сообщения о нахождении золота в морской воде. Содержание золота в морской воде обычно указывается в количествах, располагающих к попыткам это золото добывать. Иенике, например, описывает исследования Габера, пытавшегося найти подходящий метод выделения золота из морской воды. Реализация этого позволила бы резко снизить цену золота, и оно стало бы очень дешевым металлом. Габер работал на основе старых оценок Аррениуса, согласно которым в 1 *т* морской воды находится 6 *г* золота. Ввиду того, что 1 *т* воды имеет приблизительно объём 1 $м^3$, то в морях земного шара содержится золота 8 000 000 *т*. Лабораторные опыты Габера, касающиеся добычи золота из морской воды, удались, но попытка добычи золота в 1923 г. в большом масштабе из вод Атлантического океана не увенчалась успехом [23, 24]. На основе опытов, выполненных в большом масштабе, убедились в том, что морская вода содержит в 1000 раз меньше золота, чем это указывалось в прежних данных, полученных только в лабораторных условиях.

Исследования Габера, Корнео и Ливерсиджа были позднее воспроизведены Глазуновым, который точно так же посредством ряда опытов доказал практическую невозможность добычи золота из морской воды [22]. Интересны указания В. И. Вернадского о том, что в море содержится $1{,}2 \cdot 10^{-6}\%$ золота, из которых на живую материю приходится $1 \cdot 10^{-6}\%$. Ливерсидж оценивает концентрацию золота в водорослях в 1 *г/т* золы. Согласно Ливерсиджу, в 1 *т* морской воды находится от 0,032 до 0,049 *мг* золота. Соответственно в океане циркулирует приблизительно от 15 до 20 млн. тонн золота. В речных песках золото в среднем содержится в количестве 40 *мг* на тонну, что представляет лишь очень приблизительную оценку, потому что отдельные отклонения в содержании этого металла в речных отложениях значительны. Кон указывает, что вода Адриатического моря содержит 3—4 *мг* золота, вода Средиземного моря в Ривьере — 2—5 *мг* и вода Атлантического океана — 1 *мг* на тонну. Фабер в результате исследований, производившихся с 1923 по 1926 г. установил, что в воде бухты Сан-Франциско содержится от 0,010 до 0,015 *мг* золота, а у берегов Исландии и Гренландии — в среднем 0,04 *мг* на тонну. Интересно, что серебра в морской воде содержится в среднем в 10 раз больше, чем золота.

Золото часто встречается в природе и в коллоидальной форме. Цвет коллоидных растворов золота определяется величиной коллоидных частиц и колеблется в широком интервале переходов от красного до темносинего.

Окраска коллоидного золота большей частью непостоянна и меняется в зависимости от химического состава среды, в которой эти частицы золота находятся. Коагуляцию коллоидных растворов с выпадением металлического золота в виде нерастворимого порошка можно вызвать воздействием не только химических, но и физических факторов, например путем вымораживания или высушивания [11].

Золь золота образуется при электролизе золотоносных растворов, не содержащих альбуминов, крахмала и желатина у катода между платиновым и угольным электродом, разделенными перепонками с цианидом меди в количестве многих миллиграммов на миллиметр. Во многих своих опытах я доказал, что при употреблении других электродов, например свинца и железа, из растворов с солями золота также происходит выделение золота. При этом растворы вовсе не должны быть чистыми, так как золото хорошо выделяется на свинцовом электроде и из таких мутных растворов, которые не просвечивают. Шмидт [46] пишет: «Если между двумя золотыми проволоками под водой образуется вольтова дуга (30—40 *в*, 6—10 *а*), то вследствие распыления катода образуется великолепная жидкость, которая не обесцвечивается при стоянии в течение месяцев».

Прат (не опубликовано) посредством четких опытов показал, что слабые токи освобождают золото из твердой металлической формы и освобожденное таким образом золото может усваиваться растениями. Проводя электрические инъекции золота в растения, он также убедительно показал, что со слабыми электрическими токами золото может проникать в растения, распространяться в них, накапливаться или выноситься с падающими листьями. Используя слабые токи, Прат наблюдал лишь незначительные некрозы тканей. Растения, с которыми был проведен этот опыт, хорошо росли не только в ближайшем году, но и в последующие годы. Золото распространилось в них через руководящие узлы акропетально, что хорошо можно показать на сподограммах. Прат на основании результатов своих опытов пришел к выводу о том, что золото может проникнуть в растения из самородной металлической его формы при воздействии электрических токов на среду. Этому процессу помогает разность потенциалов между различными частями растений, почвой и корнями. Наиболее эффективными являются длительнодействующие токи, в особенности если они могут компенсировать друг друга.

Опыты над животными также показывают миграцию и отложения золота в телах животных (см. работы Вигнаты и Скалак, а также Кохем). Продвижение золота происходит часто настолько быстро, что уже через 24 часа наблюдается выделение его с мочой.

Обобщая материалы о нахождении золота, мы приходим к интересному выводу о значении величины частиц металлического золота в окружающей среде для его содержания в растениях. Чем больше были частицы, находившиеся в почве, тем меньше было содержание золота в растениях. Это не относится к случаям нахождения золота в коллоидальной форме. Лабораторными

опытами подтверждено, что под влиянием органического вещества растворенные золотые соединения вскоре переходят в коллоидальное состояние.

Лабораторными опытами так же были подтверждены частично опубликованные, рукописные или устные сообщения о результатах исследования Барвижа. Последний наблюдал, например, что хлорид натрия может быть слабым растворителем для золота. С этим согласен также К. Дельтер, который точно так же указывал, что раствор поваренной соли растворяет золото. По Иглстону, золото растворяется также в растворе сульфата магния. Барвиж уделил много внимания растворению золота в растворах хлорного железа, о чем он мне сообщил письменно:

«С особой целью я взял в мае 1932 г. довольно большой листочек химически чистого золота, растворил его в царской водке и добавил немного воды, а затем большое количество твердого химически чистого хлорного трехвалентного железа, и когда последнее также растворилось, я осадил железо концентрированным раствором едкого кали и отфильтровал, полагая, что в данном случае нецелесообразно осаждать золото аммиаком из кислого раствора. Фильтрат был разделен на две части и ни в одной из них не удалось ни химическим путем, ни электролитически обнаружить даже следы золота. При растворении образовавшейся гидроокиси железа чистой HCl осадок растворился полностью, и я легко получил в образовавшемся растворе отчетливую реакцию на золото».

Растворы золота обладают той особенностью, что золото легко переходит в коллоидную форму. Выращивая ростки растений в питательных растворах, содержащих хлорное золото, я наблюдал, что уже через несколько минут истинный раствор золота переходит в коллоидальный. За это короткое время раствор окрашивается в красно-фиолетовый цвет даже тогда, когда золото присутствует в очень малых количествах. Коллоидальное золото несколько позднее выделяется на корнях растений. Если золото добавляется в более значительных количествах, оно выделяется в коллоидальной форме также на стенках сосудов. Корни и стенки сосудов в этом случае становятся красно-фиолетовыми. Тон окраски неодинаков: у некоторых растений преобладает красная окраска, у других, наоборот, — синеватая, откуда можно заключить, что различные растения обладают способностью выделять из растворов частицы золота неодинаковой величины. При микроскопическом исследовании разрезов корней можно видеть, что периферия корня всегда более окрашена в синий, а собственно поверхностная кожица, наоборот, — в красный цвет. Из этого коллоидного состояния золото легко переходит в ионную форму и в таком виде усваивается растениями. Усвоение и передвижение золота в растениях мы можем проследить при помощи микрохимических реакций. Интересно проследить рост плесени в золотоносных растворах. Уже незначительные следы органического вещества делают возможным ее рост.

Penicillum glaucum превращает золотоносные растворы уже в течение 24 час. в коллоидальные, причем сначала образуются маленькие красные частицы, которые позднее переходят в сине-фиолетовые. Выделившееся коллоидальное золото собирается в мицеллы плесени, которые тем самым легко различаются среди жидкости. Я наблюдал, как *Penicillum* перевел в коллоидальную форму 0,03-процентный раствор $AuCl_3$ и выделил его на плесени. Путем фильтрования, сожжения и химического анализа я установил, что плесень захватила все золото, содержавшееся в растворе. Отложение и захват золота *Penicillum glacum* можно макроскопически проследить непосредственно в растворе. Растворы постепенно становятся светлее, пока они совершенно не станут светлыми. Если среда содержит большее количество золота, чем плесень может на себе высадить, то золото в коллоидальной форме отлагается на стенках сосудов, главным образом на дне.

При исследовании проникновения золота в клетки *Penicillum* я не сделал убедительных наблюдений. Только центрифугирование, проведенное по совету Немеца, помогло обнаружить при помощи микрохимических реакций лишь следы золота в клетках. Равным образом золото в клетках становится лучше видимым после кипячения. Если плесень, явно окрашенную выделившимся золотом, основательно промыть дестиллированной водой, то в препаратах можно увидеть, что золото, приставшее непосредственно к пленкам, окрашено в красноватый цвет, в то время как более удаленные частицы выглядят синими, так что самые удаленные частицы обнаруживают наиболее интенсивное синее окрашивание.

Интересное указание относительно пятен на золоте, вызванных микроорганизмами, делает Штелер (1919): «...Наконец, следует упомянуть, что Кальдерон в 1891 г. обнаружил на золоте красные и коричневые пятна, вызванные микроорганизмами, которые привнесены были на золото ватой или тонкой бумагой, употреблявшимися при упаковке». Точно так же Рейман и Зигмонди наблюдали, что плесень обнаруживает известную притягательную силу по отношению к золоту и покрывается позолотой.

При осторожном сжигании и последующем прокаливании золотосодержащей плесени можно обнаружить тонкие золотые нити, сохраняющие форму нитей плесени.

Представители рода *Aspergillus* неспособны превратить хлорид золота в голубое коллоидальное золото. Они, подобно предыдущим, вызывают уже через несколько часов красную окраску, которая, однако, переходит в коричневато-красную; синевато-фиолетовую окраску я никогда не наблюдал.

Вальбум [52] нашел, что надлежащая концентрация соединений золота благоприятствует росту некоторых микроорганизмов.

У *Staphylococcus* это приводит, например, к чрезмерному образованию стафилозина.

Деринкель указал, что *Aspergillus oryzae* способен превратить разбавленный раствор хлорида золота в коллоидальный раствор красного или голубого золота: «Также при действии *Aspergillus oryzae* на раствор хлорида золота (1 : 1000), равно как при кипячении очень разбавленных растворов хлорида золота с небольшим количеством алкоголя [Vanino, Ber., 38, 463 (1903)], возникает коллоидальный раствор золота красного или голубого цвета» [18].

Этот же автор описывает влияние кислотности среды на величину частиц выделившегося золота. В нейтральной среде при помощи перекиси водорода он добивался винно-красной окраски, а в щелочной среде, напротив, — синей.

О золоте известно, что в больших количествах оно ядовито, в малых, напротив, оно действует возбуждающе. Культуры опытных растений (кукуруза, бобы) показали, что $AuCl_3$ в количестве $1 \cdot 10^{-7}$ действует на них стимулирующе. Микроорганизмы при содержании хлорида золота в пределах от $1 \cdot 10^{-6}$ до $1 \cdot 10^{-7}$ образуют большие колонии и растут быстрее. Пайшл (1930) указывает на то, что из триады Ag, Cu и Au золото является для растений наиболее ядовитым. Литературу о ядовитости золота приводят Бьюкенен и Фэлнер [12]. Более старые данные находятся в работах Коха [27], Штернберга (1885) и Лузини (1912). Эти исследователи обратили свое внимание с точки зрения дезинфекции не только на золото, но также на серебро и медь. Они пришли к согласованному результату, по которому дезинфицирующее действие названных элементов не находится в связи с атомным весом. Действие коллоидов золота исследовали Фоа и Аггацотти [20]. Бокорны (1905) показал, что хлорид золота воздействует на различные микроорганизмы по-разному. Например, одни и те же концентрации золота действуют вредно на инфузории, а на дрожжевые грибки, наоборот, не оказывают вредного влияния. Далее необходимо упомянуть, что ряд препаратов, содержащих золото в различных соединениях, употребляют в лечебных целях [26, 35, 52, 55].

Среди них можно упомянуть кризолган (натриевая соль ауротиоаминофенол карбоновой кислоты), санокризин (натриевая соль ауритиосерной кислоты), лопион (соединения ауротиокарбамида).

В общем, согласно названным исследователям, можно заключить, что лечебные средства, содержащие золото в малых дозах (порядка 10^{-6}), не вредны для организмов. Очень разбавленные растворы золотых соединений действуют на бактерии возбуждающе, стимулирующе, что известно также о соединениях серебра, меди, марганца и др. Вредное действие элемента зависит

от индивидуума, на который он действует, и от условий, в которых он действует [7, 36].

О нахождении золота в растениях сведений в общем имеется немного. Это главным образом разного рода старые статьи. Интересно, что впервые на золото были проанализированы морские растения. Биологи догадывались, что смогут найти в них, по крайней мере, небольшую часть содержащегося в море золота. Поэтому анализы морской растительности производились параллельно с анализами морской воды. Это те исследования Чабера, Корнео, Ливерсиджа, которые в более позднее время вновь выполнил Глазунов [22]. Ливерсидж приводит рядом с содержанием золота в растениях также содержание в них серебра. А. П. Виноградов оспаривает результаты исследований Ливерсиджа.

Может быть, следует упомянуть также ряд приверженцев теории флогистона (Левенхайм, Толиус, Хеннел, Хейн, Седж и др.), которые рассматривали нахождение золота в организмах как обычное явление.

Пэймл (1939) цитирует: «С давних пор известен знаменитый алхимик и врач Патерсон Хейн Янос, который утверждал, что в венгерском винограде по временам можно находить зерна золота. Он написал об этом трактат «„De auro vegetabili et vitibus Hungariae aureis“».

Вернадский приводит указание Руля и д'Арцетта, которые в 1779 г. установили присутствие золота во французских винах.

Штеффен (1922) обнаружил золото в золе каменного угля из американских месторождений. По Штельцнеру (1922) в золе каменного угля из Бокбурга, Южная Африка, было обнаружено 7 *г* золота на тонну золы. Барвиж (1928) указывает, что и антрацит из окрестностей Будвейса содержит золото. Райский нашел в 1853 г. в 1 *т* золы угля 6,3 *г* золота. Линкольн обстоятельно описал нахождение золота в различных типах угля.

Магнус нашел золото в дубе *Quercus sessiliflora*. Обширное сочинение о нахождении золота в растительном материале составил Берг, об анализах которого, однако, скептически отозвался ряд исследователей. Названному исследователю поставили на вид то, что он находил золото почти в каждом проанализированном им материале. Однако по собственному убеждению Берг считает золото очень распространенным в природе элементом, но пропускаемым в анализах.

Ради интереса я привожу здесь некоторые его данные о золоте. Так, он нашел 0,1 *мг* золота в 250 *г* овса, то же количество золота он нашел в 100 *г* ржаной муки, яблок, грецких орехов; в 50 *г* питьевой воды содержится 4,6 *мг*, в 1 *кг* человеческой мочи — 1,3 *мг*, в 1 *кг* человеческой крови — 1,3 *мг* золота. А. П. Виноградов в обстоятельной работе [51] указывает на нахождение золота в некоторых морских растениях.

АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЗОЛОТА

Из более старых методов мы использовали обычные, описанные Тредвелом [49]. Эти методы, однако, предназначены главным образом для объектов, в которых золото содержится в больших количествах, и поэтому позднее мы перешли на микрохимические реакции, имея в виду прежде всего количественные определения. В меньшей мере для качественных определений мы с успехом применяли микрохимическую реакцию с диметиламинобензилиденроданином в том виде, как она была разработана Файглем для капельных реакций.

Из коллоидных методов мы проверили методы Карно [13] и Шмелька [45], согласно которым золотоносный, слабо подкисленный раствор, содержащий мышьяковую кислоту и хлорид железа, окрашивается в красноватый цвет вследствие выделения коллоидного золота после добавления порошка цинка. Эту окраску можно сравнивать со стандартным раствором, содержащим в 100 *мл* 0,1—1 *мг* золота. Подобным образом были разработаны методы Розе [43], Нельсона [37] и др. приемами, описанными Клаузеном [15].

Ввиду того что в дальнейшем мы разработали более точную и удобную для исполнения собственную пектинколлоидную реакцию, мы отказались от указанных выше реакций.

Конкретные приемы анализа растительной и животной золы

Получение золы производили с учетом свойств золота. Во время выполнения многочисленных опытов выяснилось, что необходимо получение золы без следов угля. При этом обращалось внимание на то, чтобы при сжигании материала температура поднималась постепенно и не превышала 500° С, так как при более высокой температуре золото улетучивается и исчезает из золы.

В этом легко можно убедиться уже при сжигании золотосодержащего материала в фарфоровых чашечках, которые при этом окрашиваются в пурпурно-красный цвет.

Степень улетучивания золота при более высоких температурах можно легко проверить экспериментально путем добавления в золу взвешенных малых количеств золота в виде тонкого порошка. Я имел удобный случай осмотреть ряд плавильных печей, которые использовались для количественного определения золота методом прокаливания или для переработки золота в украшения, и всегда обнаруживал накопление золотых зернышек в местах, где печь обладает меньшим жаром. Особенно убедительные доказательства получены при осмотре разрушенных печей. Шамот в таких случаях часто бывал прямо импрегнирован золотом.

Недостаточный учет необходимости поддержания температуры ниже 500° С был в наших первоначальных исследованиях причиной, по которой в одних и тех же породах мы находили неодинаковые количества золота.

Оказалось целесообразным сжигать постепенно приблизительно 250 *г* сухого материала, пока не образуется уголь, после чего температура может быстро подниматься до 500° С при достаточном доступе воздуха.

Ввиду того что золото в золе присутствует преимущественно в коллоидной форме, а не в виде металлических листочков, потребовалось выбрать подходящий раствор для извлечения его из золы и последующего количественного и качественного определения. Для этого лучше всего годилась бромная вода.

Выщелачивание бромной водой оказалось более подходящим для коллоидных форм золота, чем выщелачивание цианидом натрия или калия, потому что при удалении избытка брома получается нейтральный раствор, наиболее удобный для количественного определения золота, особенно при употреблении пектина. Методы амальгамирования оказались непригодными, так как содержание золота было незначительным, а потери велики.

При употреблении бромной воды можно применять также, кроме реакций с пектиновым раствором, уже описанные колориметрические методы, например методы Карно, Шмелька, Розе, Нельсона, Клаузена и других.

Далее следует отметить, что я часто применял различные восстановительные средства, например, муравьиную кислоту, формальдегид, щавелевую кислоту, сахара и белки в поисках по возможности лучшего способа количественного извлечения золота как из золы, так и из раствора.

Пектиновые растворы имеют то преимущество, что красный цвет золя золота при pH 7,0 изменяется с концентрацией. Помимо этого, растворы не меняют своей окраски и в запаянных реактивных склянках стандартные растворы сохраняются неизменными в течение нескольких лет. Для защиты от плесени, которая поражает пектин, в качестве средства для консервирования оказалась пригодной добавка тимола.

Указанный метод подробно описали Немец и Бабичка. Для полноты я привожу его в главных чертах еще раз. Нужно отметить, что этот метод может быть использован не только для определения золота в золах растений и животных, но также везде, где определяются малые количества золота. Я с успехом, например, определял в течение продолжительного времени содержание золота в песках Дуная и в золотосодержащих горных породах из Раудная и Ойле близ Праги.

Исследование ведут следующим образом. Золу или пробу, если речь идет о горной породе, тонко измельчают, перемешивают

и от однородного материала берут навеску в 900 *г*, после чего добавляют насыщенный раствор бромной воды в таком количестве, чтобы она полностью покрывала навеску. Последнюю помещают в вибрационное приспособление и взбалтывают в течение приблизительно 10 час. Если никакого вибрационного приспособления нет, то взбалтывают эту пробу время от времени вручную; в этом случае пробу нужно подвергнуть выщелачиванию, по крайней мере, в течение 12 час. Взбалтывание должно производиться только в шлифованной посуде, в противном случае золото может осесть на ее стенках. После обработки бромной водой жидкость декантируют, осадок несколько раз отмучивают водой и фильтруют. Для контроля полного перехода золота в раствор часть осадка снова смешивают с бромной водой. В случае, если не все золото связалось с бромом, к осадку нужно добавить снова бромную воду и опять обработать его в течение указанного времени.

Жидкость, содержащую бромид золота, помещают на водяную баню и избыток брома отгоняют. Ввиду того, что бром опасен для здоровья, все работы с бромом необходимо проводить под тягой или на открытом воздухе.

После удаления избытка брома жидкость имеет нейтральную реакцию. В нее добавляют пектиновый раствор, который готовят, вводя на холоду в дестиллированную воду пектин до тех пор, пока раствор не становится пересыщенным. Раствор пектина подогревают до кипения. Образуется коллоидный едва желтоватый пектиновый раствор. В последний можно добавить немного тимола и, таким образом, консервировать его для длительного употребления. Все же лучше раствор время от времени готовить заново.

Для количественного определения содержания золота приготавливают затем серию растворов $AuCl_3$ различной концентрации, в которые добавляют всегда одинаковое количество раствора пектина (на 10 *мл* раствора $AuCl_3$ 1 *мл* раствора пектина). Если употреблять разбавленные растворы $AuCl_3$ (от 10^{-3} до 10^{-7}), то можно получить четкую шкалу, которая затем может быть использована для количественного определения золота. Для работ в поле оказалось целесообразным наполнить стандартным раствором ампулы по 5 *мл*. Стерильно закрытые растворы долго сохраняются, и их можно брать всюду с собой. Следует использовать реактивные склянки исключительно с пришлифованными пробками, так как корковые и резиновые пробки покрываются золотом, которое затем выпадает из раствора. Безразлично, производится ли определение концентрации золота в холодных или в горячих растворах.

Если золото растворяют в цианиде натрия или калия, то реакция после удаления цианида протекает так же удовлетворительно;

однако если в среде имеется избыток цианида калия, то возникшее коллоидное золото снова растворяется и нужно добавить еще некоторое количество пектина. Вообще надо сказать, что обработка золотоносного материала цианидом менее пригодна для пектинового метода.

Присутствие соединений железа и других тяжелых металлов мешает пектиновой реакции, в особенности если эти соединения находятся в избытке. Поэтому необходимо их прежде удалить и только после этого определять содержание золота.

Для накопления золота из разбавленных сред годится также электролиз. Я работал со свинцовым электродом, который покрывался коричнево-красным порошкообразным золотом, в то время как железный электрод покрывался золотом цвета берлинской лазури. Золото растворяли в цианистом натрии или калии. Лучше всего электролиз протекает при напряжении 2 *в*.

Оба электрода, удаленные друг от друга на 0,5 *см*, находились в стеклянной ванне емкостью приблизительно 500 *мл*. Посуда была заполнена раствором цианистого золота, который медленно протекал через нее, то есть постоянно менялся. Чтобы выделить все золото из раствора, вытекавшую жидкость вновь направляли в ванну и еще раз подвергали электролизу.

Золото легко поддается отделению от свинцовой фольги и затем взвешиванию в сухом виде, свинец можно удалить также в муфеле или электрической печи, а золото взвесить. Этот метод оказался очень хорошим и может быть рекомендован для металлургических анализов.

Если раствор вследствие избытка коллоидов очень мутен, то между электродами можно вставить полупроницаемую перегородку (например, свиной пузырь); для этой цели годится даже плотная ткань. Электролиты, а следовательно, и золото, проникают сквозь полупроницаемую перегородку, в то время как коллоидные частицы задерживаются у нее.

Спектральный анализ золота производили при помощи цейссовского кварцевого спектрографа в ультрафиолетовой части спектра. Спектр фотографировали на пластинках 13×18 *см* (или $6{,}5 \times 18$ *см*); длина спектра в области от 1989 Å до 5800 Å составляет 15,2 *см*.

Спектры фотографировались с применением гартманновской диафрагмы; это давало возможность регистрировать многие спектры рядом без передвижения фотографической пластинки, что гарантировало точное совпадение линий одинаковой длины волн.

Так как зола растений и животных достаточно растворима в кислотах, то применялось возбуждение спектра в электрической дуге, причем зола вводилась в область дуги в угольных электродах.

Эти анализы провел И. Смолер, который установил в спектре угольных электродов рядом с линиями вещества угля также полосы циана и «последние линии» кальция, магния, бора, меди, железа, кремния. Эти линии, обусловленные нечистотой электродов, легко исключить помещением спектра чистых электродов рядом со спектрами электродов, в которых исследовались золы.

Ввиду того что целью анализов было установление присутствия золота в золах, рядом со спектрами зол были сняты также спектры золота. Точное совпадение линий в спектре золота и в спектрах зол являлось доказательством наличия золота.

Для определения длин волн прочих встреченных в спектрах зол линий и определения потом всех составных частей золы был использован спектр железа в качестве спектра сравнения. Длины волн неизвестных линий находят интерполяцией между известными длинами волн спектра железа.

В качестве примера можно указать на следующие пробы.

В буке было обнаружено относительно заметное количество золота: линии — 2428,0, 2676,0, 2748,3, 3122,8 Å.

Следы золота находятся в золе хвоща I: линии — 2428,0, 2676,0 Å.

Незначительные следы золота содержались в кукурузе I: линии — 2428,0, 2676,0 Å.

Кроме того, зола растений обнаруживает в своем составе различные элементы (табл. 5).

Таблица 5

Проба	Главные составные части	Элементы (присутствие в малых количествах)
Бук	Ca, Mg, Sr, Si, K	Fe, P, Mn (Au заметные следы), Ag
Буковый желудь	Ca, Mg, Mn, Sr	Fe, K, Si, P
Хвощ I	Ca, Mg, Sr, Si, K	Fe, P, Mn, Au (незначительные следы)
Хвощ II	Ca, Mg, Sr, Si	Fe, K, P, Mn
Хвощ III	Ca, Mg, Sr, Si, K	Fe, K, P, Mn, Au (более значительные следы)
Кукуруза I	Mg, P	Ca, K, Mn, Au (больше)
Кукуруза II	Mg, P	Ca, K, Mn
Роза	Ca, Mg, Sr	Fe, K, Si, Mn, P

Из приведенного здесь анализированного материала видно, что золото присутствует в золе бука, болотного хвоща I и III и кукурузы I. Не раз обнаруживалось золото в едва заметных

количествах в кукурузе II, в желудях бука, в хвоще II и в розе. Эти содержащие золото растения были собраны в районе Осланы, Словакия в золотоносном районе, в то время как растения, лишенные золота, происходят из Лети, где они произрастают на почвах из известковистых и кварцитовых сланцев, которые никакого золота не содержат. Материал был выбран из разных мест для того, чтобы и спектроскопически выяснить, какое влияние оказывает среда на присутствие некоторых элементов (в нашем случае — золота) в золе растений.

Спектральные анализы золота, которые, как уже упоминалось, провел Смолер, вполне согласовывались с обычными анализами, которые мы провели в Институте физиологии растений Карлова университета в Праге.

Спектроскопия пополнила данные обычных анализов выявлением стронция и серебра. Последний элемент ускользает от внимания при анализах как мокрым, так и сухим путем. Это можно объяснить тем, что при употребляемом способе разложения материала серебро может быть не замечено, когда оно встречается в очень малых количествах и когда исследование производится не прямо для установления серебра, так как оно легко захватывается другими элементами. Аналогичное явление происходит со стронцием, который в случае его присутствия в виде следов и при наличии кальция с трудом поддается определению.

ВЕРОЯТНЫЙ СПОСОБ НАКОПЛЕНИЯ ЗОЛОТА В ЗЕРНЫШКАХ ПРИ СЖИГАНИИ РАСТЕНИЙ И ЖИВОТНЫХ

Часто мне предлагали вопрос, как в электрической печи при сжигании золотосодержащих растений образуются золотые или серебряные зернышки, особенно если эти металлы равномерно распределены в отдельных частях зерен кукурузы, в органах растений, в кожице и т. п. Я выполнил поэтому ряд опытов, в которых различный материал напитывал растворами трехвалентного хлорида золота или азотнокислого серебра и сжигал его после высушивания в электрической печи. При этом оказалось, что возникает несколько капель расплавленного металла, которые стекают с образовавшегося угля и соединяются в зернышки большей величины. Чем больше металла присутствует, тем быстрее происходит объединение отдельных капель.

Стекание и объединение капелек наступает значительно раньше, чем сгорает органическая масса. Металл часто сорбируется золой и образуется внешне большое зернышко, которое при дальнейшем нагревании с исчезновением посторонних масс, которые были окружены пленкой металла, становятся все меньше и меньше.

ИССЛЕДОВАНИЕ МАТЕРИАЛА ИЗ РАЗЛИЧНЫХ РАЙОНОВ

Район Осланы

Выше несколько раз было упомянуто о том, что район Осланы был первым, где мы собрали растения и подвергли их анализу на золото. Территория названного района сложена андезитами и риолитами, которые, согласно анализам Шпличаля, содержат золота 0,1 *г/т*. При разрушении этих пород возникают обломки и ил, который богаче золотом и содержит его 0,2 *г/т*.

Обе эти величины незначительны и обычны. Золото, однако, в этом случае находится, вероятно, в коллоидном виде, так как в форме металла мы нигде его не находили [1]. В полноводном ручье, протекающем на поверхности, золото ни разу не было найдено, что можно объяснить сильным течением горного ручья, в котором песок задерживается с трудом. При сильном уклоне потока песок уносится водой в реку Нитру, и было бы интересным исследовать, не содержит ли золото песок из этой реки.

Район Осланы совершенно отличен от золотых месторождений Дуная, потому что там золото, кроме коллоидной формы, находится в виде листочков, величиной до нескольких миллиметров. В месторождениях Богемии золото встречается главным образом в металлическом виде и лишь отчасти в коллоидной форме.

Растения, собранные невдалеке от Осланы на участке общины Горниа-Вес, происходят из области, сложенной известняком, где ручей, вытекающий из района распространения андезитов и риолитов, местами отложил мощные наносы. Поэтому можно предвидеть наличие золота в растительности этого района.

В прежних работах Немеца, Бабички и Оборского часто упоминались условия, в которых происходил сбор как растительного, так и животного материала.

Здесь следует лишь указать, что сначала собирался случайный материал, позднее, однако, выбирались некоторые растения и их систематически изучали в течение годового развития. Оказалось, что только так можно создать правильное представление о нахождении золота в растениях.

О животном материале на основании многочисленных опытов можно сказать, что обычно золото содержат те травоядные животные, которые длительное время находятся в местах, где растут золотоносные растения. У животных, которые временно водятся в подобных местах, золото обнаруживается редко.

---

[1]) Очевидно, речь идет не столько о коллоидной или иной форме выделений золота, сколько о степени дисперсности его, очень тонкой для Осланы.— *Прим. ред.*

Растения из Осланы

Кукуруза. Район Осланы мы уже упоминали выше в связи с первым исследованием золотосодержащей кукурузы. Это было в 1934 г., на первом году исследования. Как показали позднейшие анализы, эта кукуруза была самой богатой золотом, потому что больше ни в одной пробе мы не нашли столько золота, сколько в ней. Первое сообщение об этом сделал Немец [38], который описал первые три анализа, выполненные нами (табл. 6, цифры даны в процентах к золе).

Таблица 6

Минеральные компоненты	I	II	III
SiO_2	1,20	0,60	1,10
As_2O_3	0,69	0,72	0,65
CuO	1,69	1,34	1,42
MgO	15,27	14,50	14,18
Al_2O_3	12,40	9,00	10,80
Fe_2O_3	2,00	1,50	1,70
P_2O_5	42,00	43,40	43,00
K_2O	25,25	25,73	26,05
Na_2O	0,05	2,50	1,05
Au	0,0002	0,00015	0,00018

Чтобы объяснить присутствие золота в кукурузе, мы прежде всего обратили внимание на почву, на которой была выращена кукуруза. Был отобран ряд проб почвы из различных мест и на разной глубине. Для контроля результатов анализа серия проб почв и андезита была передана Шпличалу из Высшей горной школы в Пшибраме и Щерба-Бему из Карлова университета в Праге. Названные лица провели позднее также ряд анализов семян кукурузы. Их результаты полностью совпали с нашими. Почва, на которой выращивается кукуруза, содержит золота 0,2 *г/т*, порода — 0,1 *г/т*. Принимая во внимание содержание золота в золе кукурузы, мы видим, что растение не только усваивает золото из почвы, но и в большой мере его накапливает.

Лабораторные опыты и разведение кукурузы на том же самом маленьком поле в Осланы показали затем, что конечное содержание золота в кукурузе зависит от ряда факторов: от сорта семян, от момента сбора, от времени года и других.

Совершенную неожиданность доставил второй год, когда мы обнаружили в кукурузе лишь следы золота.

Кукуруза, которую опытным путем выращивали в саду института в песке, в среднем содержавшем золота 6 *г/т*, никогда не содержала столько золота, сколько его было в 1934 г. в кукурузе с небольшого поля в Осланы. Эту разницу мы объясняем тем, что в почве сада, где выращивалась кукуруза, золото было большей частью в крупной форме и лишь немного его было в коллоидной форме, на маленьком же поле это было как раз наоборот.

Опыты, проведенные в лаборатории и в опытном саду, дали ценные результаты, потому что они объяснили проникновение золота из корней в наземные части растения.

Опыты с водными питательными растворами были проведены таким образом, что хлорид золота добавляли в раствор Кнопа или Шайва.

В питательные растворы золото добавляли в виде $AuCl_3$ в концентрациях от 10^{-5} до 10^{-8}. Опыт проводился при длительном выращивании кукурузы в стеклянной посуде. Я поступал таким образом: размачивал семена кукурузы в течение 24 час., после чего помещал их в опилки, и когда корни достигали величины от 1 до 2 *см*, я сажал зародыши растений в сосуды для получения культур, выращиваемых в воде (песке). При этом обращалось самое тщательное внимание на то, чтобы было исключено какое бы то ни было возможное влияние стороннего золота. Прежде всего анализировались все вещества, с которыми соприкасались семена и молодые растения: вода, опилки, соли для питательных растворов, сосуды и другие.

Само собой разумеется, что постоянно проводились параллельные опыты выращивания растений без хлорида золота.

Под влиянием деятельности корней золото выделялось в фиолетово-красной форме. Оно осаждалось уже через несколько часов на поверхностях корней, затем на стенках сосудов. В растворе оставалась лишь незначительная часть хлорида золота, как об этом можно было судить по изменениям электрической проводимости.

При осторожном сжигании корней на плоских шамотных пластинках в большой электрической печи я получил замечательные сподограммы, по которым ясно было видно распределение золота в корнях растений. В случае если для сжигания брали все растение, осторожно расправляя его и сжигая на шамотовой пластинке, то по сподограмме можно было получить ясное представление о распределении золота в подземных органах растения. Зола окрашивалась восстановленным золотом в фиолетово-красный цвет, а от сжигания растения при температуре выше 500° С образовывались очень тонкие нити, мера толщины которых давала представление о количестве присутствовавшего золота и вместе с этим о местах, куда оно проникло.

При помощи трудоемких микрохимических реакций я проследил точно так же, до какого места золото распространяется в

корнях, листьях и стеблях. Оказалось, что только незначительные количества золота проникают в клетки и что в клетках золото накапливается только постепенно.

Прямые реакции затруднены главным образом вследствие того, что золото точно так же, как и ряд других металлов, находится в клетках в замаскированной форме. Кроме того, при помощи микрохимических реакций можно шаг за шагом проследить, как золото в растениях в действительности распространяется из корней в наземные части. Примерно при содержании в 70% [1] оно действует стимулирующе. Концентрация свыше 10^{-5} обусловливает торможение роста и вредит развитию корней.

Исследования, выполненные с культурами, выращенными в золотоносных песках и илах, дополнили изучение, проведенное на растениях, выращенных в воде. Я достал золотоносную почву из различных золотоносных районов Чехии, и прежде всего из окрестностей Смолотель, где почва, по данным Ежека, содержит золота в среднем 6 *г/т*. Далее был использован шламм из Раудная, содержавший золота 3 *г/т*. Последний представляет отложения золотоносной породы в отвалах после ее амальгамирования, цианирования и основательной промывки. Здесь шламм лежит приблизительно с 1905 г. Он содержит, кроме тонких частиц золота, заключенных в сульфидах и избежавших амальгамирования и цианирования, коллоидное золото и его цианид.

Шламм и песок были перемешаны в различных отношениях с обыкновенным незолотоносным песком, а именно в отношениях 1 : 1, 1 : 2 и 1 : 4.

Шламм оказался наилучшей культивационной средой для выращивания растений, так как из этих почв золото лучше всего усваивалось растениями, что связано с его химическими свойствами.

Пески же содержат золотые листочки, веточки и таблички, но почти никогда не содержат коллоидное золото, а если уж содержат последнее, то лишь в очень малых количествах. Как многократно указывалось, растения не могут легко усваивать золото, когда оно находится в почвах в металлических выделениях.

Развитие растений в твердой золотоносной среде протекало в главных чертах следующим образом: в течение первого месяца большая часть контрольных растений была выше на 10%. В течение второго месяца эта разница сглаживалась, растения в золотоносных почвах развивались теперь даже пышнее.

Контрольные растения, так же как и растения, выращиваемые в золотоносных средах, цвели и плодоносили нормально. Семена не отличались друг от друга ни макроскопически, ни под микроскопом. Опыты в совокупности продолжались 5 лет, и, таким об-

[1] Очевидно, в оригинале здесь опечатка. — *Прим. ред.*

разом, был получен достаточный материал для решения вопроса об освоении золота растениями. Анализам подвергались не только семена, но корни, стебли и листья.

При этом выяснился очень интересный факт, а именно: наибольшее количество золота из всего зрелого и сухого растения обнаруживалось в семенах; в цветочном покрове находились лишь следы золота, а в других частях его вообще нельзя было обнаружить. Однако перед созреванием, как уже многократно упоминалось, можно было проследить, как золото из корней распространяется в наземные части.

В случае, когда одновременно с кукурузой выращивались бобы (*Vicia faba*), выявилась поразительная разница в способности усваивать золото этими растениями. Разница была уже видна при выращивании указанных растений в воде. На корнях бобов уже через несколько минут после их погружения в питательные растворы, содержавшие $AuCl_3$, выделилось коллоидное золото и корни окрасились в вишнево-красный цвет. Корни вскоре покрылись коллоидным золотом При этом золото или вообще не распространялось в наземные части, или распространялось очень мало.

При выращивании бобов в золотоносном песке золото в наземных частях растения не обнаруживалось.

Эти интересные результаты дали повод для исследования семян различных мотыльковых: *Pisum satirum, Lens esculenta, Lupinus albus, Phaseolus vulgaris, Soja nispida, Medicago sativa, Ononis spinosa.* При этом было установлено весьма различное отношение этих растений к усвоению хлорида золота. Уже при погружении семян в различно разбавленные растворы хлорида золота можно было наблюдать по различным окраскам, возникающим на них, выделение коллоидного золота и отложение его на семенах.

Голые оболочки семян мотыльковых обладают способностью восстанавливать золото из его хлорида. Окраски полученных при этом коллоидных растворов обнаруживают переходы от красного до синего цвета. Кипячением способность восстановления повышалась.

Из изложенного получается, что способность усваивать золото у различных растений неодинакова.

Хвощи. Прежде всего были проанализированы *Equisetum palustre* и *E. arvense*, то есть виды, которые растут по соседству с полем, на котором выращивалась кукуруза. Кроме того, с целью сравнения собирали пробы указанных хвощей в лесной долине в Осланы. Для контроля были доставлены некоторые пробы из ближней общины Горниа-Вес. Район лесной долины и окрестности Горниа-Вес различаются друг от друга следующим образом. Район, из которого происходил *Equisetum palustre*, пересекается

ручьем, вытекающим из области распространения андезита, где местами рядом с андезитом находится риолит. В эту долину никакая другая вода, размывающая иные породы, не протекает, поэтому следует принять, что вся почва этого района происходит из андезита и риолита. Ручей течет на запад и принимает слева приблизительно в 2 *км* вниз по течению так называемый ручей Радобицер, который притекает из долины, сложенной известняком и отчасти вулканическим туфом. С этого места он носит название ручей Хорнейзер. Затем он пересекает район общины Горниа-Вес и приблизительно в 5 *км* от нее ниже по течению впадает в реку Нитра. На полях района Горниа-Вес был собран полевой хвощ (*Equisetum arvense*). Этот район сложен наносами, принесенными из долин с андезитовым ложем и с известняковым и туфовым ложем. Горниа-Вес расположена в районе, подпочвой которого большей частью является известняк.

Первый сбор хвощей происходил в августе 1935 г. Собранные хвощи были хорошо высушены на солнце и сохранены в полотняных мешочках в сухом месте. Перед химическим анализом они были вновь высушены при 85° С до постоянного веса и перед сжиганием оставлены в эксикаторе. Начальное сжигание проводили в фарфоровых чашечках на горелке, после чего сжигание продолжали в электрической печи. Это делалось осторожно, так как мы стремились не повредить материал ни при сушке, ни при сжигании, чтобы сохранить форму растения. Если зола не повреждена, то уже невооруженным глазом по ее окраске можно заметить размещение в растении некоторых элементов.

Этот способ сжигания целых растений очень хорошо пригодился при сжигании и других растений, так как и у них, как у хвощей, можно было по окраске золы судить о размещении некоторых присутствовавших в растениях элементов. Это относится, например, к железу, хрому, марганцу, золоту, кобальту, меди, титану и другим элементам.

Постепенное сжигание материала должно, конечно, проводиться при полном доступе воздуха, потому что только таким образом может быть достигнуто совершенное сжигание угля. Неполное сжигание угля, кроме прочих особенностей, имеет значение для определения золота, остающегося в этом случае отчасти связанным с углем, вследствие чего после фильтрования угля получают более низкие цифры содержания золота, чем соответствующие его действительному содержанию в растении.

Сжигание хвощей должно производиться при низкой температуре еще и потому, что из-за высокого содержания кремнезема он в расплавленном состоянии может захватить содержащееся в золе золото. Кроме того, глазурь фарфорового тигелька при сильном нагреве абсорбирует золото, содержащееся в золе хвоща. Одновременно оказалось, что захваченные расплавленным кремне-

земным скелетом силикаты с трудом растворяются в царской водке. Выпаренный досуха и высушенный на водяной бане кремнезем еще больше захватывает золото, и вследствие этого, как только этот кремнезем с целью растворения оснований будет облит вновь соляной кислотой, его белый цвет переходит в красно-фиолетовый. В этом случае золото распределяется так же тонко, как при специальном нанесении краски на стеклянные предметы при их тонировании золотом.

При выполнении обыкновенных анализов мы поступали следующим образом. Взвешенное количество золы хвоща растворяли в царской водке и выпаривали досуха. Затем осадок смачивали каплями соляной кислоты, в которой он оставался приблизительно 15 мин., после чего жидкость разбавляли водой, нагревали до кипения и выделенную кремнекислоту отфильтровывали. Все это повторяли трижды, после чего в фильтрат пропускали сероводород. Выделялось золото, которое отфильтровывали. При больших количествах его можно после высушивания непосредственно взвешивать; в малых же количествах, наоборот, можно растворить и определить содержание золота колориметрически при помощи пектинового метода.

Для сравнения рассмотрим, как выглядят результаты анализа золы *Equisetum palustre* и *E. arvense*. Прежде всего они отличаются большим количеством сухого вещества, которое у *E. palustre* составляет 21,65% и у *E. arvense* — 23,35%. В 100 частях золы были найдены следующие компоненты (в процентах к сухой массе растения):

Таблица 7

Минеральные компоненты	*Equisetum palustre*	*Equisetum arvense*
K_2O	15,01	19,70
Na_2O	0,75	0,80
CaO	8,05	7,73
MgO	2,05	2,72
Fe_2O_3	1,19	3,00
Al_2O_3	1,87	4,35
SO_3	2,64	3,60
SiO_2	61,20	50,22
Cl	5,42	5,30
P_2O_5	1,60	2,32
Всего	99,78	99,74
Au	0,061	0,0063

На основании других анализов мы заметили, что содержание кремнезема сильно колеблется. Мы, например, обнаруживали у *E. palustre* до 83,50% SiO_2. Более старые растения были всегда богаче кремнеземом.

Поразительно высоко процентное содержание Al_2O_3. Мы можем сказать, что у отдельных видов из одного и того же района оно сравнительно мало колеблется лишь в пределах ошибки опыта. У *E. palustre* обилие Al_2O_3 выдает себя общей белой окраской, что также заметно при осаждении гидроокисей $Al_2O_3 + Fe_2O_3$.

У *E. arvense* гидроокислы и окислы алюминия и железа имеют слабую ржаво-красную окраску.

В неповрежденной золе растения ржаво-красное окрашивание бросается в глаза в некоторых мутовках хвоща в тех местах, где прикреплены листья. Сам же стебель белый. Нижние части всегда сильнее окрашены в ржаво-красный цвет, чем верхние.

Кроме приведенных элементов, в хвощах может находиться также марганец, как это явствует, например, из работы Уайтинга [54], который в растениях рода *Equisetum* обнаружил от 0,02 до 0,13% MnO.

Наличие и значительное количество SiO_2 в хвощах хорошо известно из литературы. Коль указывает, что в золе *E. hiemale* содержится 70,96% SiO_2, зола *E. telmateia, E. trachyodon, E. variegatum, E. arvense* содержит от 40 до 70%, *E. sylvaticum, E. pratense, E. palustre, E. litorale, E. limosum* и пр. содержат большей частью до 40% SiO_2.

На основании опытов с растениями, которые содержат много SiO_2, можно сделать вывод о том, что кремнезем выполняет определенную функцию при усвоении золота. Постоянно наблюдается тесная связь SiO_2 и золота, что соответствует неорганической природе, где золото большей частью также концентрируется вместе с кварцем.

Учитывая, что почва, по анализу И. Шпличала, содержит золота 0,1 *г/т*, что болотный хвощ содержит золота 610 *г/т* и что полевой хвощ содержит золота 63 *г/т* золы, можно видеть, что хвощи принадлежат к тем растениям, которые больше всего накапливают золота. До сих пор остается неразрешенным вопрос, какое значение имеет золото в их жизни.

Семена подсолнечника. Семена подсолнечника (*Helianthus annuus*), которые росли в том же районе вместе с золотоносной кукурузой, являются доказательством возможности того, что в одном растении может находиться золото, а в другом, наоборот, оно никогда не содержится. В общем были выполнены 18 анализов семян *Helianthus annuus*, но ни в одном случае золото не было найдено даже в незначительных количествах.

Из второстепенных часто присутствующих элементов в семенах подсолнечника были найдены 0,05% TiO_2, 0,01% CuO, 0,08% Mn_2O_3.

Растущий в тесном соседстве лесной орех (*Coryllus avellana*) обнаруживает постоянно следы мышьяка и золота. Медь присутствовала в весомых количествах, именно: 0,37% CuO, кроме того, присутствовал марганец в количестве 0,92% Mn_2O_3.

Древесина ореха. К анализу древесины ореха побудило нас сообщение Барвижа, который указывает, что он нашел много золота в орешнике из окрестностей золотоносных отвалов в Ойле.

Я собрал пробы орешника из различных золотоносных районов Чехии, но всегда обнаруживал лишь едва устанавливаемые следы золота. Барвиж, должно быть, имел значительно более богатый золотом материал. Кроме золота, орешник содержит некоторые элементы, на которые меньше обращают внимания в литературе, такие, как медь, титан, марганец, алюминий и мышьяк.

Хвойные деревья. Анализ золы ели является для нас опять доказательством того, что некоторые растения, которые продолжительное время растут в золотоносных местах, содержат лишь следы золота. Подобные примеры поэтому показывают, что только некоторые растения способны накапливать золото. В общем были проанализированы 25 различных проб еловых веток толщиною от 1 до 20 *см*, взятые из района Осланы. Во всех случаях были найдены лишь следы золота безотносительно к тому, производился ли сбор проб для анализа летом или зимой. Вместе с золотом были найдены из более редких металлов свинец, медь (0,6% CuO), алюминий (0,19% Al_2O_3), марганец (5,64% MnO), следы цинка и ванадия.

Иглы ели точно так же содержали лишь следы золота безотносительно к тому, в какое время года их собирали. То же самое касается еловых шишек. Поэтому нельзя говорить о каком-либо избирательном накоплении золота в определенной части ели по сравнению с другими.

Анализы проб пихты и сосны из леса в Осланы также обнаружили лишь незначительные следы золота. Пробы этих обоих хвойных деревьев собирались из различных мест и в различные времена года. Золото устанавливается лишь в виде следов безотносительно к тому, о какой части указанных хвойных деревьев идет речь.

Для сравнения в табл. 9 рассматривается полный анализ золы древесины ели, которая росла непосредственно на скале, откуда были взяты для анализа пробы андезита и почвы.

Веточки ели толщиной 1—5 *см* были высушены до постоянного веса, сожжены в электрической печи, и полученная зола была проанализирована. Количество золы составляло в зависимости от возраста веточек 0,74—0,80% от сухого вещества. Результаты анализов (в процентах к золе) следующие:

SiO_2	2,16	Mn_2O_3	5,64	Na_2O	7,85
CuO	0,60	CaO	10,60	P_2O_5	31,50
Fe_2O_3	1,20	MgO	8,59	SO_3	1,00
Al_2O_3	1,19	K_2O	28,00	Cl	0,85

В виде следов: Au, Zn, V, Pb и Ag.

В более старых анализах ели обычно указывалось на присутствие марганца. Так, Вольф [57] приводит анализ, выполненный Л. Резлером [42], который нашел в ели (без коры) 11,6% Mn_3O_4. Резлер обнаружил далее (в процентах): K_2O 21,75, CaO 1,54, MgO 16,77, Fe_2O_3 1,31, P_2O_5 39,6, SO_3 0,00, SiO_2 11,71, Cl 0,35. Почва, на которой росла ель, содержала CaO 1,1, K_2O 1,4, Na_2O 0,4. Другие результаты анализа приводятся для бука Вемера (Шрёдер) (в процентах): золы около 0,25, K_2O 40,6, Mn_3O_4 28, CaO 10, MgO 8,8, P_2O_5 5, SO_3 1,8, SiO_2 1,35, Na_2O 0,7, Fe_2O_3 0,7% [44]. Кора ели содержит золы (в процентах): 1,9—2,7, K_2O приблизительно 20, MnO 30—40, CaO 11—14, MgO 6—7, Fe_2O_3 4, P_2O_5 7—9, SO_3 2—3, SiO_2 14 и Na_2O 0,5—1.

Анализируемые нами веточки без игл, но с корой количественно не могут быть сравнены с приведенными. Однако в качественном отношении выясняется, что в нашем случае зола ели из Осланы содержит не приводившиеся ранее элементы: цинк, ванадий, свинец, серебро, золото, алюминий и медь.

Другие растения. *Mentha arvensis* была собрана в августе 1935 г. на том же месте, на котором рос *Equisetum palustre*. Перед анализом материал был высушен при 80° С до постоянного веса и затем сожжен. Результаты анализа (в процентах к золе) следующие:

SiO_2	8,43	Fe_2O_3	6,49	MgO	6,62
TiO_2	6,21	Al_2O_3	1,79	Au	0,03
CuO	0,11	CuO	32,00		

Бореш ([10], стр. 348) приводит анализ Пильца для *Mentha piperita*, по которому в 1 *кг* сухой массы содержится (в процен

тах): К 25,62, Ca 18,7, P 3,13, N 27,6; далее он приводит другой анализ с К 14,59, Ca 7,42, P 1,88, N 11,5.

Clematis vitalba (ломонос) образует в лесах Осланы великолепные и мощные лианы, распространенные главным образом на опушках леса. Так как это растение обвивает и исследованные деревья, то оно точно так же было принято во внимание. В 1935 г. с этого растения были собраны семена с летательными приспособлениями, а год спустя — пробы древесины. Семилетняя древесина содержит 2,5% золы, семена с летательными приспособлениями — 3,88%. Результаты анализов (в процентах) приведены в табл. 8.

Таблица 8

Минеральные компоненты	Древесина	Плоды с летательными приспособлениями	Минеральные компоненты	Древесина	Плоды с летательными приспособлениями
SiO_2	7,65	13,88	ZnO	следы	3,93
TiO_2	1,71	0,39	CaO	36,00	37,20
CuO	0,09	0,04	MgO	5,85	6,00
Fe_2O_3	2,50	2,39	Au	0,011	0,06
Al_2O_3	3,36	3,12			

По сообщению Вемера [53], Тутина и Клевера медь нашли в золе *Clematis vitalba*, что согласуется с нашими результатами, согласно которым это растение содержит также алюминий, цинк, титан и золото. Плоды и в этом случае богаче золотом, чем древесина, что свидетельствует опять в пользу теории, согласно которой золото накапливается в семенах.

Salix caprea. Это растение принадлежит к числу очень распространенных в лесах Осланы. Оно не образует обособленных зарослей, но является составной частью на площадях со смешанной растительностью. Для химического исследования материал был собран из различных и удаленных друг от друга мест. Была проанализирована только древесина растений разного возраста. Древесину сушили до постоянного веса, а затем сжигали в электрической печи. Зола содержала во всех случаях только следы золота

Результаты анализа (в процентах к золе) следующие:

SiO_2	10,12	Fe_2O_3	3,32	ZnO	0,15
TiO_2	0,70	Al_2O_3	1,68	CaO	41,22
CuO	0,05	Mn_2O_3	0,13	MnO	4,34

Калий и натрий количественно не были определены. Рейхардт еще в 1853 г. указал на содержание марганца в древесине вербы. Эммерлинг и Кодкович, затем Линстов указывают, что *Salix amigdalina* содержит свинец, медь и цинк.

Fagus silvatica (бук лесной). Это растение образует мощные самостоятельные заросли или встречается одиночно и рассеянно, представляя составную часть девственных лесов Осланы. Здесь можно для анализа отобрать материал как от молодых, так и от столетних деревьев. Были проанализированы буковые жолуди, освобожденные от оболочек, их оболочка и древесина.

Из литературных данных о химическом составе золы в табл. 9 приводятся данные Вольфа [56] (в процентах).

Таблица 9

Части растения	K_2O	Na_2O	CaO	MgO	Fe_2O_3	SiO_2
Древесина с корой	15,80	2,87	63,35	11,28	0,98	1,47
Древесина	18,42	1,26	62,14	4,55	0,75	5,09
Древесина с макушки	16,38	3,85	43,48	12,54	0,64	7,78
Древесина с кругляка	15,15	2,09	45,84	16,23	1,53	6,69
Хворост без листвы	14,11	2,19	48,01	10,82	0,71	9,85

Согласно Витштейну, древесина бука содержит также Al_2O_3 0,77% и Mn_2O_3 2,37%. По Борешу, в 1 *кг* сухой буковой древесины содержится (в процентах): K 4,19, Na 0,40, Ca 7,86, Mg 1,35, Fe 0,87, Si 0,75. Вемер указывает, что древесина бука содержит (в зависимости от возраста, в процентах): CaO 27—47, SiO_2 1—4; кора в зависимости от возраста содержит CaO 40—47 и SiO_2 7—22%. Вике в 1864 г. нашел в золе коры бука CuO 0,034%.

На буках был очень распространен гриб — трутовик *Polyporus fomentarius*, часто образующий индивидуумы весом в несколько килограммов. Поэтому было очень заманчиво установить, переходят ли металлы в этот паразит. Были произведены химические анализы, которые оказались очень интересными, потому что они продемонстрировали отличие золы паразитов от золы растения-хозяина.

Бореш опубликовал в 1935 г. обзор минерального состава золы плодовых тел *Polyporus*. Хазенэрл и Цельнер в 1924 г. нашли в плодовых телах *Polyporus fomentarius*, росшего на буке, в 1 *кг* сухого вещества (в процентах): K 7,43, Na 0,10, Ca 7,12, Mg 1,65, Si 0,39, Mn 0,17.

Polyporus fomentarius из Осланы был собран с приблизительно столетнего бука и содержал (в процентах): TiO_2 0,32, SiO_2 0,56, CuO 0,05, Fe_2O_3 0,42, Al_2O_3 10,36, Mn_2O_3 0,43, CaO 55,27,

MgO 1,80, ZnO 1,86, следы Au, Cr и V. Он содержал, следовательно, относительно больше меди, цинка, алюминия и марганца, чем древесина его хозяина.

После сожжения в электрической печи зола буковой древесины становится белой, зола коры, однако, — красно-коричневой. Зола наростов *Polyporus fomentarius* после сожжения также хорошо сохраняет структуру; внутренняя часть ее в разрезе окрашена в розовый цвет, очевидно из-за титана; краевая часть — красно-коричневая от железа, марганца и титана, и гимениальный слой окрашен железом в красно-желтый цвет. Прочность и форму золы сожженных наростов обусловливают и сохраняют как целое кальций, алюминий, кремний и магний.

Ввиду того что буки в этом случае растут преимущественно на бедных кальцием андезитах, мы опять имеем пример накопления этого элемента.

Carpinus betulus (граб). Это растение распространено в лесах Осланы аналогично буку.

Я анализировал золу одного почти пятидесятилетнего граба и установил в ней (в процентах): TiO_2 3,9, SiO_2 1,88, CuO 0,05, Fe_2O_3 4,27, Mn_2O_3 2,34, MgO 59,37 и следы Zn, Au, Cr и V; напротив, росший на этом дереве *Polyporus fomentarius* содержал (в процентах): TiO_2 0,24, SiO_2 1,24, CuO 0,20, Fe_2O_3 3,65, Al_2O_3 24,05, Mn_2O_3 2,72, CaO 50,10, MgO 5,46, ZnO 1,12 и следы Au, Cr и V.

К этому случаю относится то же, что было сказано о *Polyporus fomentarius*, росшему на буке. Вообще мы здесь имеем яркий пример того, как паразит накапливает в себе некоторые элементы, которые он черпает из тела своего хозяина.

Корни граба были собраны в 1938 г., однако золото в них было обнаружено только в виде едва заметных следов.

Anthriscus silvestris, собранный в 1938 г., содержит в тонне золы 4,36 *г* золота. В августе 1938 г. в лесах Осланы были собраны *Pulmonaria officinalis, Plantago lanceolatus, P. maior* и *Aspidium filix mas*, но ни в одном случае золото в них не было установлено.

Цветы *Tilia parvifolia* показали в тонне золы 10 *г* золота. Упавшие с дерева пихтовые шишки — 7 *г* золота в тонне золы, сосновые шишки из того же места — 10 *г* золота на тонну золы. *Asarum europaeum*, которая росла под анализированными грабом и красным буком, имела в среднем в золе 10 *г* золота на тонну.

Кроме лиственничных, в лесу Осланы были собраны также другие *грибы*, и прежде всего *Boletus edulis, B. rufus* и *B. scaber*.

Boletus edulis содержал 6,51% золы и в ней было (в процентах): SiO_2 1,28, CuO 0,10, Fe_2O_3 0,15, Al_2O_3 6,01, CaO 58,01, MgO 6,20, Na_2O 5,50, K_2O 4,35, P_2O_5 15,56, CO_2 1,50, SO_3 1,00, Cl 0,5, Au 0,0001 (все отнесено к золе).

Следующие данные двух анализов *Boletus edulis* приводит Соколов (1878), по Борешу, рассчитанные на содержание в граммах на 1 *кг* золы:

K	29,2	33,5	P	7,65	7,96
Na	1,87	0,45	S	3,63	2,36
Ca	0,5	2,97	Si	—	—
Mg	—	—	Cl	—	—
Fe	—	—	Mn	—	—

Из других химических анализов видно, что состав минеральных веществ изменчив отчасти в зависимости от того, на чем растет гриб.

Бореш для *Boletus scaber* приводит следующие данные (в граммах сухой массы растения на 1 *кг*): K 0,59, Na 0,44, Ca 4,94, Mg 0,94, Fe 0,46, P 0,16, S 0,97, SiO 0,25, Cl 0,31. Этот анализ представляет собой пересчитанный старый анализ Вольфа 1853 г.

Boletus scaber из Осланы в среднем имеет аналогичный состав; кроме того, он содержит (в процентах): CuO 0,54, TiO_2 0,12, Mn_2O_3 0,34 и следы золота (в золе).

Boletus rufus, собранный в тех же местах, где был собран *B. scaber*, обнаруживает в среднем 7,89% золы и из интересных элементов в золе (в процентах): CuO 0,45, SiO_2 0,10, TiO_2 0,08, Mn_2O_3 0,02, а также незначительные следы золота.

Morchella conica, собранная Немецом в лесах Осланы в 1935 г., содержала в 1 *кг* сухой массы (в *г*): золы 90,01, K 34,8, Fe 2,4, P 13,8, S 4,0, Ca 1,5, Cl 1,75, Na 0,24, Cu 0,8, Mn 0,4, Ti 0,05 и следы Au.

Бореш приводит анализ Кольрауша, согласно которому в 1 *кг* сухой массы вещества *Morchella conica* содержится (в *г*): золы 89,7, K 34,3, Na 0,24, Mg 2,75, Fe 0,29, P 14,6, S 3,0, Ca 1,11, Si 0,04, Cl 1,58.

Сухой *Boletus bulbosus* содержит (в процентах): золы 6,79, SiO_2 2,97, CuO 0,10 и золота 11,6 *г* в 1 *т* золы.

Daedalea gibba одного бука содержала в сухой массе золы 0,8%, SiO_2 13,32%, CuO 0,10% и следы Au.

Rusula virescens обнаружила в пересчете на сухую массу 10,2% золы, однако ни разу не показала даже следов золота.

Материал с острова Большой Шютт

Растения собирали в Колож-Нема близ Коморна. Пробы собирались от растений, произрастающих на наносах, отложенных Дунаем. Эти наносы содержат более 0,2 *г* золота на тонну. Местность в свое время была основательно исследована буровыми

скважинами, а отобранные при этом пробы анализировались с целью установления рентабельности добычи золота. Последнее исследование проводилось с 1932 по 1938 г., когда эта область была частью Чехословацкого государства. При оценке учитывались также более старые исследования, проведенные в 1913—1914 гг., а также опыт местных жителей, издавна от случая к случаю мывших золото на этом участке Дуная. Анализы проб выполнялись Шпличалом под руководством Штоцеса в Высшей горной школе в Пшибраме, отчасти в Институте физиологии растений Карлова университета и в Геологическом управлении в Праге. Большая же часть анализов была выполнена на месте в Колож-Нема, в Коморне, где для этой цели была оборудована лаборатория.

Первые анализы, выполненные в Геологическом управлении, показались весьма обещающими, так как в 1 $м^3$ щебенки было обнаружено 0,3—0,7 *г* золота.

После проходки и опробования скважин, пройденных до глубины 54 *м*, оказалось, что среднее содержание золота на тонну щебня составляет 0,25 *г*. При этом интересно, что это количество золота составляют примерно 25 000 мелких золотых зерен или частиц, которые настолько мелки, что они плавают на воде. Немного золота находится внутри галек. На местах, где имеется связанный растительный покров, я вместе с Немецом при отборе почвенных проб установил, что наибольшее количество золота сконцентрировано в ризосфере, где оно находится в коллоидном состоянии. Золото занесено в эти места из выветрелых пород Центральных Альп и из гнейсовых и гранитных областей Баварии, верхнего и нижнего течения Дуная. Из вод Дуная оно выпало между Прессбургом и Коморном близ Щап и Бэз, где скорость течения реки уменьшается в два раза и составляет 1 *м/сек* вместо первоначальных 2 *м/сек*.

Количество золота как в форме частиц, так и в коллоидном виде уменьшается с глубиной. Эта закономерность особенно относится к коллоидному золоту и имеет тем большее значение, так как коллоидное золото доступно растениям в гораздо большей мере, чем металлическое. Для данной области коллоидное состояние золота в почвах очень характерно, и мы здесь опять имеем случай, подобный Осланам, где золото в андезитах находится преимущественно в коллоидном состоянии.

Хвощи. Первый материал, который мы собрали на острове Шютт близ Колож-Нема, был хвощ *Equisetum arvense*. Он рос спорадически в виде мощных растений на дунайских наносах, которые неоднократно затоплялись в течение одного года. Мы собирали пробы этого растения несколько раз в течение года, так что после выполнения анализов можно было сделать обзор общего

состава золы на протяжении всего года. При этом обзоре мы пришли к мнению, что золото большей частью накапливается к концу периода вегетации.

Средние данные о составе золы наземных частей *Equisetum arvense* (в процентах) следующие:

SiO_2	37,22	Al_2O_3	4,00	Na_2O	1,44
TiO_2	2,01	ZnO	0,34	K_2O	26,00
CuO	0,01	CaO	5,03	Au	0,0016
Fe_2O_3	3,56	MgO	2,93		

Мы видим опять, что кроме золота были обнаружены также титан, алюминий и медь, то есть элементы, которые в анализах хвощей в литературе обычно не приводятся. Этот хвощ содержит золота меньше, чем хвощ Осланы. Повидимому, это происходит в связи с тем, что в наносах Дуная золото большей частью присутствует в виде мелких листочков и лишь отчасти в коллоидной форме.

Почти вместе с *Equisetum arvense* растет *Leucoium aestivum*, который образует здесь большие цветущие в мае сообщества. Я несколько раз собирал здесь вместе с Немецом эти зеленые растения, их луковички и несозревшие семенные коробочки. Это делалось для того, чтобы установить, как распределено присутствующее в растении золото. В табл. 10 приведены результаты анализов, из которых наилучшим образом видны взаимные отношения в содержании различных элементов (в процентах).

Таблица 10

Минеральные компоненты	Несозревшие семенные коробочки и часть стебля	Луковица	Минеральные компоненты	Несозревшие семенные коробочки и часть стебля	Луковица
SiO_2	9,92	0,85	CaO	4,08	4,61
TiO_2	4,55	1,88	MgO	3,91	5,56
CuO	Следы	0,18	K_2O	26,45	38,72
Fe_2O_3	12,11	0,73	P_2O_5	6,72	20,35
Al_2O_3	8,45	4,52	Au	Следы	0,0015

Остальные элементы (Cl, S) определены лишь качественно.

Крапива. В непосредственной близости от *Leucoium aestivum* росли *Urtica dioica* и *Datura stramonium*. Я решил исследовать и эти растения, с тем чтобы выяснить, не содержат ли и они золото в золе. Крапивы было достаточно, так что материал для

исследования мог быть собран в большом количестве, что гарантировало многообещающие результаты анализа. Чтобы материал уменьшить в объеме, большая часть крапивы после сушки на солнце была сожжена в лаборатории общества горнопромышленников «Ауреа», меньшее же количество, для контрольного анализа, было сожжено в пражской лаборатории.

Крапива была отобрана для анализа, так как известно, что она содержит большое количество кремнезема (более 5%), и в этом случае представляло интерес установить, в какой степени золото обогащает растения вследствие значительного содержания в них кремнезема. Крапиву отбирали в 1936 г. как весной, так и в августе, когда на ней уже развилось много семян. Почва содержала золота 0,85 и 0,35 *г*, а крапива — в среднем 16,8 *г* на тонну золы. Содержание золы составило в среднем 16,52%. Прочие элементы, содержавшиеся в золе (в процентах), следующие:

SiO_2	8,54	CaO	18,52	P_2O_5	6,43
TiO_2	0,50	Fe_2O_3	3,00	SO_3	4,42
Na_2O	3,20	Al_2O_3	0,60	Cu	0,01
K_2O	40,92	Mn_2O_3	1,00	Au	0,00168
MgO	4,24	Cl	8,65		

По более старым данным Вольфа, *Urtica dioica* содержит в чистой золе (в процентах): KO 2,75, CaO 2,08, MgO 5,89, Fe_2O_3 3,14, P_2O_5 5,38, SO_3 6,13, SiO_2 0,00, Cl 9,98; зола листьев: KO 15,16, NaO 2,03, CaO 36,40, MgO 8,43, Fe_2O_3 6,40, P_2O_5 10,30, SO_3 10,58, SiO_2 8,06, Cl 3,34. В золе чистая зола составляет 9,25% и в листьях — 17,82%.

Приведенные химические исследования провел Андерсон (ср. *Peters Jahresb.*, S. 95,164), растительный материал был собран на песчано-илистой почве. Веймер [53] пересчитал анализы Андерсона сообразно с новой номенклатурой [1] и соответственно с этим приводит для листьев золы 17,82% и в ней (в процентах): CaO 36,4, KO 15,2, FeO 6,3, NaO 2,00, MgO 8,4, SiO_2 8,0, Cl 3,3, PO 0,3, SO 16,6; для золы, которая содержит 9,25% чистой золы (в процентах): KO 48,9, CaO 20,1, NaO 2,8, MgO 5,9, FeO 3,0, Cl 10,0, PO 5,4, SO 6,0; для корней золы 7,83% и в ней: CaO 11,0% и др. Бореш ([10], стр. 338) приводит анализы, которые указаны были Вольфом (2, 1880), но он пересчитал содержание окислов и элементы на 1 *кг* сухой массы, в которой, таким образом, содержится: 135,4 *г* золы с 36,0% K, 2,4% Na, 27,3% Ca, 5,85% Mg, 4,52% Fe, 4,64% P, 4,53% S, 2,56% Si и 9,2% Cl.

[1] Очевидно, в соответствии с новыми атомными весами. — *Прим. ред.*

Когда мы сравниваем прежние анализы с нашими, то мы видим, что разница между ними, в общем, незначительна. Я дополнил старые анализы определением титана, марганца, меди, алюминия и золота.

Касаясь золота, можно и в этом случае сказать, что оно накапливается в крапиве, причем содержание его увеличивается с возрастом растений.

Содержание золота согласуется с анализами крапивы из золотоносных районов в Ойле и Осланы, но оно мало́ и не отвечает относительно высокому содержанию в этом растении кремнезема.

Дурман. Дурман (*Datura stramonium*) часто встречается в окрестностях Колож-Нема. Он образует небольшие самостоятельные кусты, семена на них созревают уже в конце августа, когда их можно собрать в количестве до нескольких килограммов. Почва, где были собраны семена, содержала Au в среднем 0,60 *г* на тонну. Семена были высушены при 85° до постоянного веса и сожжены в электрической печи. Состав золы, количество которой равно 2,34% от сухой массы, следующий (в процентах):

SiO_2	1,35	MgO	19,70	K_2O	19,67
TiO_2	1,52	Fe_2O_3	3,84	Na_2O	14,20
CuO	0,11	Al_2O_3	0,26	P_2O_5	35,00
Ni	0,04	ZnO	0,24	Au	0,00202
CaO	2,54	Mn_2O_3	0,25		

В литературе мы находим данные о химическом составе золы семян *Datura stramonium* у Вольфа ([56], стр. 140). Анализы провели Сушей [57] и Вемер [53]. Что касается приведенного здесь анализа, то можно отметить, что определенные значения содержания отдельных элементов весьма сходны, но у нас они дополнены определением содержания титана, меди, алюминия, марганца, цинка и золота. Количество золота даже в семенах незначительно.

Другие растения. В 1934 г. я с Немецом собрал на острове Большой Шютт также пробы ивы, тополя и ольхи. Были отобраны пробы веток возраста от одного до пяти лет. Мы анализировали отдельно кору и древесину. Обнаружены были лишь следы золота, не поддающиеся количественной оценке. Кроме золота, были также качественно установлены серебро, медь, марганец, титан и бор.

Указанные растения образуют известные насаждения на Дунае между его первой и второй плотинами. Здесь часто вьется

Clematis vitalba (ломонос), который в больших массах цветет и приносит семена. Анализы как семян, так и древесины *Clematis vitalba*, растущей в тех же местах, подтвердили результаты, полученные для этого растения из Осланы; золото в нем, правда, есть, но в малых количествах. Среднее содержание золота (в процентах к золе) составляет 0,005, в семенах вместе с летательным приспособлением — 0,0007.

Гриб трутовик (*Polyporus fomentarius*), собранный в 1935 г. на острове Большой Шютт на красном буке и грабе, был проанализирован только на золото. Установлены лишь незначительные следы последнего.

Шиповник (*Rosa canina* var.). Были собраны цветы и древесина. Золото присутствовало как в цветах, так и в древесине только в виде следов; в некоторых пробах оно даже вообще не было обнаружено.

Ни в одной из проб *Pteris aquilina, Aspidium filix mas, Rossula virescens*, стеблей и колосьев *Phragmites communis*, древесины и листьев *Ulmus campestis* при сборах в 1938 г. ни разу не было обнаружено даже следов золота.

Материал из Нойзоля и Шемница

Материал из растений, произрастающих на площади этих известных месторождений золота и серебра, нам доставил Прат. Этот материал был собран в ноябре 1937 г. вблизи одной шахты. Он содержал ветки, иглы и шишки обыкновенной сосны. Кроме того, С. Прат собрал ветки орешника (*Corylus avellana*) и красного бука (*Fagus silvatica*). Материал был обстоятельно проанализирован, но в золе этих растений никакого золота не было найдено. Пожалуй, это можно объяснить тем, что в почве, где росли указанные растения, золото представлено в листочках и тонких проволочках, среди коренных пород, в то время как в почве в коллоидной форме его здесь очень мало и поэтому оно трудно доступно растениям.

Материал из Ойле, Чехия

Материал был собран из растений, находящихся в окрестностях Радлика на участках, которые И. Барвиж считает богатыми золотом. Это те места, где уже много лет производились разработки на золото. Еще ныне здесь существуют заметные остатки горных работ, хотя отвалы уже покрылись растительностью. Приведенный в этом разделе материал по анализам растительных проб относится к тем из них, которые были собраны вокруг штолен и прямо из засыпанных штолен близ землевладения Радлик на большой дороге, ведущей в Прагу (на левой стороне). И. Барвиж

замечает, что глина из Ойле богата золотом: «Уже издавна там известно и то, например, — говорил в 1718 г. горный мастер Мизель, — что во многих местах близ Ойле после сильных дождей из глины или отделенного от глины песка можно было намыть чистейшее золото, пользуясь простой лоханью. Одна писательница также отметила, что в прежние времена на рынке в Праге искали живность из Ойле, потому что говорили будто в желудках животных иногда бывали зернышки золота». Поэтому надежда на нахождение золота в растениях из этих мест была очень соблазнительна. Тем более, что, согласно И. Холечеку, область Ойле действительно очень богата золотом. Например, порода в штольне «Варвара», которая пройдена на расстоянии 3 *км* от реки, местами содержит золота до 1 *г* на тонну. В породе штольни «Маленькая Варвара» содержится золота до 125 *г/т*, в штольнях «Карл» и «Ярослав» — от 20 до 32 *г/т*, в Новой штольне — 20 *г/т*. Эта штольня протягивается за общину Хостирадич, где она выходит на поверхность.

Во втором случае растения собирали непосредственно под тригонометрической вышкой. Здесь были собраны *Vaccinium myrtillus, Calluna vulgaris, Fagus silvatica* (бук), *Carpinus betulus* и *Pinus silvestris* (сосна). Были взяты пробы веточек и листьев, а также шишек с сосен.

Третье место, с которого были собраны пробы растений, находилось приблизительно в 50 *м* к югу от тригонометрического знака. Здесь имеются незаметные остатки старой шахты, породы уже затронуты разрушением, но отчасти они еще свежи и добываются в качестве строительного камня. Собраны были: *Calluna vulgaris, Betula alba* (береза), разрушенная порода и глина.

В качестве четвертого места для сборов были выбраны «старые отвалы» между Радликом и Ойле. Местность здесь обнаруживает свойства, сходные с предыдущей. Были собраны *Rosa canina* (sp.), *Betula alba, Euphorbia cyparissias* и пробы почвы.

Уже Барвиж анализировал растительный материал из окрестностей Ойле, нашел золото в растительности и по поводу этого докладывал следующее:

«В свете того, что почва некоторых мест близ Ойле, Ной-Кинн и других месторождений золота содержит следы последнего, я обратил внимание уже 10 лет назад в июльском номере «*Vetavských proudů*» за 1927 г. на то, что кое-где установлено содержание золота в деревьях и в различных растениях, растущих на золотоносных почвах, и я высказал мнение о том, что в таких местностях золото может перейти также в хлеба. В 1928 г. Берг опубликовал доклад о том, что он нашел весомые следы золота в овсяной крупе и в ржаной муке.

У нас в предыдущем году Бабичка при анализе золы зерен кукурузы, которые были выращены Немецом на поле близ Осланы в Западной Словакии, заметил следы золота, вследствие чего, Немец, Бабичка и Оборский занялись исследованием содержания золота в растениях.

Я испытал золу некоторых растений из Кальтенгрунда в области Ойле химическим путем (посредством экстракции мокрым путем хлорным методом) и получил следующие результаты:

1. Прут одного орешника, который рос на краю большой старой запущенной выработки, где добывалось золото на участке «V Тоболинах», куда, по моему мнению, продолжается золотоносная прерывистая полоса наносов из Ойле, после полного сожжения дал с экстрактом очень ясную, почти сильную реакцию на золото.

2. Кукушкин лен с разрушенной стены той же выработки в золе дал хорошую реакцию на золото.

3. Вереск с выветрелого отвала соседней старой шахты, где добывалось золото, в золе показал слабую, но безусловную реакцию на золото.

С устья современной штольни «Рудольф» в Кальтенгрунде я испытал тем же методом два растения: крапиву (*Urtica dioica*) и земляннику; оба они были с земельного участка Ольга Барвижова и росли на одной почве, которая произошла в результате сноса материала из золотоносных мест.

4. Крапива, сожженная обыкновенным образом, следовательно с остатками нежных, лишь обугленных частиц, дала слабую, однако несомненную реакцию на золото; при полном сожжении реакция была очень ясной, почти сильной.

5. Сожженные растения земляники не показали в экстракте даже самых незначительных следов золота.

Это увязывается с тем, например, что в золе хвощей из района Осланы найдены весомые части золота, бобы же, росшие на той же почве, наоборот, при анализе не обнаружили никакого золота. Вместе с тем проба полевого хвоща, купленного в пражском магазине и сорванного в неизвестном месте, при анализе не дала даже самых незначительных следов золота. Отсюда я заключаю, что испытание золы определенных растений на золото, именно главным образом таких, зола которых содержит много кремнезема, может быть применено с научными целями, то есть для более легкого определения незначительного содержания золота в почвах и для изучения содержания золота в породах почвы. Я намерен эти исследования время от времени продолжать.

Для собственных исследований я собрал в области Ойле в 1937 и 1938 гг. в преобладающем количестве материал в окрестностях Радлика. Это район, где когда-то очень интенсивно производились горные выработки, о чем свидетельствуют многочисленные их остатки. Я прежде всего принял во внимание, что наиболее доступна для растения почва, ризосфера которой содержит золота от 0,14 до 0,33 *г/т*. Я нашел золото в сосновых шишках, собиравшихся в течение двух лет в большом землевладении Радлик. Содержание золота колебалось от 5,5 до 11,0 *г/т* золы. В то же время иглы и сосновая древесина содержали лишь с трудом устанавливаемые незначительные количества золота.

Пихта (*Picea excelsa*), растущая вместе с сосной (*Pinus silvestris*), содержит в древесине веток и в иглах также лишь следы золота, а шишки попрежнему обогащены золотом и содержат его в среднем 7,7 *г* на 1 *т* золы.

Орешник, росший непосредственно в засыпанном руднике, содержит золота от 6 до 9 *г* на 1 *т* золы. Зола одного орешника, росшего на отвале, содержала в среднем золота 20 *г* на 1 *т* золы. В то же время вереск, который рос на горном отвале, не содержал никакого золота.

Растения кукурузы, которые в течение двух лет выращивались на песчаной почве, происходившей из окрестностей Ойле, не содержали никакого золота. То же самое относится к *Lupinus albus* (люпин) и *Vicia faba* (бобы)».

Материал из Раудная

Материал из Раудная был собран в октябре 1938 г. из растений, расположенных непосредственно вокруг золотодобывающей шахты на отвале шламма, который представляет остатки измель-

ченной породы после амальгамирования и цианирования. Отвалы возвышаются приблизительно на 17 *м*. По анализам И. Бабички, А. Оборского, Фр. Кжижа, Б. Сточеса и С. В. Литвинова, они содержат золота в среднем 2,5 *г/т*. Согласно подсчету, в этих отвалах содержится 200 000 *т* породы, последние порции которой были доставлены сюда в 1930 г. Спустя 8 лет здесь появилась лишь скудная растительность: *Iuncus articulatus*, растущая вокруг сырого участка, который хорошо сохранился в углублении глинистого материала на вершине отвала, и *Calamagrostis epigeios* и *Stipa capillata*, которые встречаются в том же месте. На склоне отвала мы нашли, кроме того, *Tussilago farfara*. В виде единичных экземпляров в окрестностях пробиваются *Rubus idaeus*. За исключением этого, отвалы пустынны. Указанная растительность скудна и лишь изредка образует отдельные группы.

Шламм обладает белой окраской, долго удерживает влажность, при высыхании он растрескивается и имеет светлую, серую окраску.

В направлении к месту установки, перерабатывающей руду, появляется затем желтый шламм, более старый, отложившийся в 1905 г. Здесь я собрал *Tussilago farfara, Daucus carota, Rubus idaeus, Stipa capillata Calamagrostis epigeios*. В виде единичных экземпляров на влажных местах находятся *Betula verrucosa*, *Rosa* sp., а по соседству часто растет *Calluna vulgaris* и из грибов *Tricholoma* sp. (рядовка).

Что касается золота, то оно было обнаружено только в *Tussilago farfara, Calamagrostis epigeios, Iuncus articulatus, Stipa capillata* и *Tricholoma* sp.; древесина и листья березы и шиповника вообще не содержат золота.

В 1937 г. был отобран ряд проб шламма из Раудная, и в них была культивирована *Sinapis nigra*. После цветения растения извлекли из почвы, высушили, озолили и анализировали. Содержание золота в золе составляло в среднем 14 *г/т*.

Культивированные в тех же пробах шламма растения кукурузы были убраны в сентябре и содержали следующее количество золота в золе (на 1 *т* золы в *г*):

Мужские цветы, высушенные в естественном процессе развития	2
Сухие листья	—
Хорошо очищенные и обмытые корни	0,3
Сухие стебли	Незначительные следы
Початки, лишенные зерна	0,4
Зерна	60

Кукуруза, выращенная в кварцевом песке из золотой шахты Раудная, имела следующее содержание золота (на 1 *т* золы):

в сухих цветах мужских особей — 38 *г*, в золе и листьях — лишь следы, в початках лишенных зерен, но с оболочками — 4 *г*, в зернах 54 *г*.

Золото в организмах животных

После обнаружения золота в ряде растений мне вместе с Немецем пришла мысль проследить связь между содержанием этого металла в растениях и животных. Нас прежде всего интересовали животные, которые систематически водились в золотоносных районах и питались растительной пищей. Мы обратили внимание прежде всего на Словацкий район Осланы, потому что, во-первых, оттуда имелось большое количество анализов, а, во-вторых, из этого района мог быть легче всего доставлен требуемый для химического исследования материал в любое время года.

Прежде всего было обращено внимание на козулю (*Cervus capreolus* L.), относительно которой общеизвестно, что она водится на раз выбранном для кормежки месте и это место меняет очень неохотно. Мы поэтому искали экземпляры животных из мест, для которых мы знали химический состав почвы и содержание золота в растениях. Для этой цели мы анализировали рога, шкуру, кости и суставы козули. Далее изучалось содержание золота в организме благородного оленя (*Cervus vulgaris* L.). Он был убит в золотоносном районе Осланы в тех же местах, где козуля, но относительно него нельзя утверждать, что он здесь водился систематически, так как об оленях известно, что они время от времени меняют свое местопребывание. Были анализированы рога, шкура, кости и суставы оленя. Из других крупных животных был взят для исследования вепрь (*Lus seropha* L.), который часто до сих пор встречается на свободе в области лесов Осланы, но, как правило, меняет свое местопребывание. Как показывают следы в снегу, он проходит много километров в день. Были анализированы клыки, зубы, кости, шкура и кожа вепря.

Для сравнения было взято также оперение кур, содержавшихся в Лесном управлении. В ручье, протекающем вдоль области Осланы, были пойманы раки, и их панцыри проанализированы. Из насекомых подвергались анализу майские жуки, собранные на деревьях, в древесине которых было установлено золото.

В качестве сравнительного материала мы использовали ряд рогов козуль и оленей из окрестностей Малаки (Западная Словакия) и из Восточных Карпат. Некоторые сброшенные рога принадлежали животным из окрестностей Праги.

Весь собранный материал был сожжен в электрической печи. Температуру доводили до 500° С и следили за тем, чтобы сжигание было полным, так как и здесь мы имели случай убедиться в том, что уголь обладает способностью абсорбировать золото, содержащееся в золе.

Если осторожно сжигают рога козули или оленя, что лучше всего получается в плоских фарфоровых чашках, то по неповрежденной структуре можно заметить, что золото концентрируется непосредственно в кончике рога, в то время как собственно рог на поверхности окрашен в ржаво-бурый цвет, а внутренняя его часть — в снежно-белый. Обычно и после соожжения рог бывает твердым и компактным. Кости также сохраняют свою форму, однако имеют белую окраску; сожженная шкура окрашена в серовато-белый цвет, кончики волос зеленоватые.

Самец козули, убитый в лесах Осланы в 1934 г., обладал очень красивыми рогами. Концы рогов содержали 58,2% золы, и в ней 0,08% SiO_2 и золота в золе 68,6 *г/т*. Основная часть рога содержала в золе 0,25% SiO_2 и лишь следы золота.

Рога животных из района общины Лети содержали 58,57% золы и в ней 0,18% SiO_2, 0,24% CuO и никакого золота.

Рог самца козули, убитого в лесу Осланы в 1935 г. (с более слабыми рогами), содержал 57,89% золы. Процентный состав золы следующий:

SiO_2	0,015	Mn_2O_3	1,04	Cl	1,40
CuO	0,063	Al_2O_3	16,34	CO_2	13,00
K_2O	4,00	CaO	49,28	Au	60 *г/т*
Na_2O	5,55	MgO	0,45		
Fe_2O_3	1,88	P_2O_5	6,77		

Процентный состав золы рога самца козули из района общины Лети следующий:

SiO_2	0,08	CaO	50,50	Cl	0,90
CuO	0,07	MgO	0,30	CO_2	11,04
Fe_2O_3	2,00	Na_2O	5,05	Au	0,00
Mn_2O_3	0,90	K_2O	5,89	Следы: Bi,	
Al_2O_3	15,75	P_2O_5	6,99	Sn, Sb, Ti, Zn	

Рога самца козули, убитого Комареком в окрестностях Малаки, имели 56,99% золы. Процентный состав золы следующий:

SiO_2	0,09	CaO	50,67	Cl	0,90
CuO	0,06	MgO	1,28	CO_2	11,04
Fe_2O_3	1,96	Na_2O	5,05	Au	0,00
Mn_2O_3	0,95	K_2O	5,89	Следы: Pb,	
Al_2O_3	15,64	P_2O_5	6,99	Sn, Sb и Bi	

Рог самца козули, убитого в Восточных Карпатах, точно так же не содержал даже следов золота, хотя зольность рога составляла 57,58%.

Рог оленя, убитого в Осланы в 1932 г., содержал 52,10% золы, и кончики рогов показали только незначительные следы золота, а основные части рога не содержали даже следов его.

Затем анализировались невареные кости козули, очищенные от мышц. При этом выяснилось, что лучевая и локтевая кости и лопатка не содержат золота. При общей зольности 55,19% золото не было обнаружено и в лишенной волос коже козули, хотя шкура содержала золото; зольность шкуры — 27,35% при 2,95% SiO_2 и 0,03% CuO.

Кожи убитых в Осланы в 1937 г. самцов козули в среднем содержали 1,88% золы; процентный состав золы следующий:

I. SiO_2	11,44	CuO	2,62	Au	Следы
II. SiO_2	11,46	CuO	2,68	Au	„
III. SiO_2	11,40	CuO	2,68	Au	„

Волосяной покров тех же самцов козули при зольности 25,28% содержал 13,99% SiO_2, 0,48% CuO и золота 8,5 *г* на 1 *т* золы.

Покровы, снятые с различных частей тела, заметно различались. Так, например, покровы спины содержали 22,33% золы и в ней 21,84% SiO_2, 0,75% CuO и 4 *г* Au на 1 *т*, в то время как покровы ляжки содержали 24,25% золы и в ней 21,25% SiO_2 и 3 *г* золота на тонну.

В 1936 г. в районе Осланы удалось убить вепря; анализу подверглись его зубы и кости. Однако ни в зубах, ни в костях не удалось установить присутствие золота.

Майские жуки, встречающиеся в Осланы в заметных количествах, представляли интересный объект для исследования содержания в них золота, так как они пожирают листву золотоносных растений. В один из темных вечеров было собрано несколько килограммов майских жуков, они были высушены и приготовлены для химического анализа. Параллельно этому были собраны майские жуки в местности «На пропасти» близ Зильбершкалиц (Чехия). Майские жуки, собранные в Осланы, содержали золота в среднем 25 *г* в 1 *т* золы, в то время как жуки, собранные в окрестностях Зильбершкалица, не содержали даже следов золота.

Спорным, однако, было, в самом ли деле обнаруженное золото связано с организмом майского жука, или оно находится в связи с только что пожранной листвой.

Поэтому мы заставили часть жуков голодать, после чего их кормили листвой растений, которые никакого золота не содержат.

В этом случае было отмечено уменьшение содержания золота с 25 *г* до 18,5 *г* в пересчете на 1 *т* золы.

При анализе панцыря раков из ручья, протекавшего по золотоносным горным породам и золотоносной почве, никакого золота установлено не было.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ashby W. J., *Phys. Chem.*, **38**, p. 427 (1934).
2. Babička J., *Bauský Svět.*, **15**, p. 38 (1936).
3. Bailey F. M., *Queensland*, **I**, p. 91 (1899).
4. Barvíř, *Živa*, **5**, p. 289 (1895); *Vltavské proudy* (1936).
5. Beck R., *Lehre von den Erzlagerstätten*, 3, Aufl., **2**, Berlin, 1909.
6. Beck-Weed, *The nature of ore deposits*, **2**, p. 254 (1905).
7. Behring E., *Z. Hyg.*, **9**, p. 432 (1890).
8. Berg R., *Biochem. Z.*, **198**, p. 424 (1928).
9. Bertrand G., *Compt. Rend. Soc. Biol.*, **114**, p. 413 (1932); *Bull. Soc. Chim. France, Mém.*, **51—52**, p. 564 (1932).
10. Boresch K., *Handbuch der Pflanzenernährung und Düngerlehre*, **I**, S. 180—284 (1931); *Tabulae biol. period.*, **11** (1935).
11. Brewig S., *Z. angew. Chem.*, **11**, S. 951 (1898).
12. Buchanen R. E., Fulner G., Physilogy and biochemistry of bacteria II, London, 1930, *C.*, **II**, S. 404 (1930).
13. Carnot, *Berg- u. hüttenmänn. Ztg.*, S. 215 (1896).
14. Chance, *Trans. Am. Inst. Min. Met. Engr.*, **29**, p. 227 (1910).
15. Clausen B., *Ausgewählte Methoden der analytischen Chemie*, **I**, Braunschweig, S. 293 (1901).
16. Coupin H., *Compt. Rend. Soc. Biol.*, **53**, p. 399, 489, 534, 541, 569 (1901).
17. Czapek F., *Biochemie der Pflanzen.*, **I**, Jena, S. 189 (1913), **III**, S. 708 (1921).
18. Doernickel, *J. Anorg. Chem.*, **63**, S. 344 (1909).
19. Feigl F., *Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen*, **2**, Aufl. Leipzig, 1936.
20. Foá, Aggazzotti A., *Biochem. Z.*, **19**, S. 1 (1909).
21. Fresenius C. R., *Anleitung zur Qualitativen chemischen Analyse*, **6**, S. 1 (1909).
22. Glazunov A., *Chem. listy*, p. 23 (1928).
23. Haber F., Jännicke O., *Z. Anorg. Chem.*, **147**, p. 156 (1925).
24. Haber F., *Z. angew. Chem.*, **40**, p. 302 (1927); *Z. Erdk. z. Berlin*, **III** (1928).
25. Jenney W. P., *Trans. Am. Inst. Min. Met. Engr.*, **33**, p. 461 (1903).
26. Karwacki L., Krakowska S., Zolberg M., *Compt. Rend. Soc. Biol.*, **95**, p. 930 (1926).
27. Koch R., *Ges. Werke*, **1**, p. 287 (1881).
28. Lincoln F. Ch., *Trans. Am. Inst. Min. Met. Engr.*, **9**, p. 642 (1881); *Econ. Geol.*, **6**, p. 247 (1911).
29. Linstow O., v., Fedder, *Rep. Beth.*, **26**, 2 Aufl., 1929; Die natürliche Anreicherung von Metallsalzen, Berlin, 1924.
30. Liversidge, *Jb. Chem.*, S. 887 (1897); *Journ. Soc. Chem. Ind.*, p. 242 (1897), *J. C. S.*, **71**, S. 299 (1897).
31. Maclaren J. M., Gold, 1908.
32. Magnus P., *Dtsch. Bot. Mschr.*, No. 1 (1900).
33. Ménégaux, Moyse P., Odiette D., *Presse méd.*, S. 658 (1934).
34. Merejkovsky B. K., *Bull. Soc. Chim. Biol.*, **15**, S. 1336 (1933).

35. Meyer H. H., Gottlieb G., *Exp. Pharm.*, 1933.
36. Müller F., *Dtsch. Odont. Ges.*, 1889; *Z. Hyg.*, **9**, S. 431 (1889); *Rep. Min. Surv. and Reg.*, 1878.
37. Nelson R., *Z. anorg. Chem.*, **49**, S. 172 (1906).
38. Němec B., *Ber. Dtsch. Bot. Ges.*, **53**, S. 560 (1935).
39. Němec B., Babička J., Oborský A., Výskyt zlata v přesličkách, *Rozpr. II, tř. Čes. Akad. Nauk*, S. 46 (1936); Über das Vorkommen von Gold in den Schachtelhalmen, *Bull. internat. Acad. Sci. d. Bohème* (1936); Nové nálezy rostlin ze zlatonosných území, *Rozpr. II. tř. Ces. Akad. Nauk*, S. 56 (1936); Weitere Aschenanalysen einiger Pflanzen von goldführenden Standorten, *Bull. Internat. Acad. Bohème* (1936).
40. Newberry, реферат, *Ceská revue*, **4**, S. 1 (1900—1901).
41. Pfeffer W., *Pflanzen-physiologie*, 2 Aufl., **2**, Leipzig, S. 1897 (1904); *Bull. Histol. appl.*, **12**, p. 344 (1935).
42. Resler L., *Chem. Pharm. Zbl.*, S. 31 (1848).
43. Rose F. K., *Berg- u. hüttenmänn. Ztg.*, S. 110 (1893).
44. Sack, in Liebigs Agriculturchemie, 8 Aufl., **I**, S. 359.
45. Schmelck, *Chem.-Ztg.*, **22**, S. 271 (1898).
46. Schmidt E., Lehrbuch der pharmazeutischen Chemie, Braunschweig, S. 780, 1922.
47. Schröder W., Pflanzenphysiologische Untersuchung, 1878.
48. Stutzer O., Geologisches Kartieren und Prospektieren, Berlin, 1919.
49. Treadwell W. D., Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie **I—II**, Leipzig, 1922—1923.
50. Вернадский В. И., Очерки геохимии, М., 1935; Живое вещество в химии моря, Л., 1923.
51. Виноградов А. П., Элементарный состав организмов моря, **II**, 1935; Геохимия живого вещества, Л., 1932; *Труды биохимической лаборатории АН СССР*, Л. — М., 1935.
52. Walbum L. E., *Acta pathol. et mirob. Scand.*, **1** (1924). *Compt. Rend. Soc. Biol. Paris*, **85**, p. 376 (1921).
53. Wehmer C., *Die Pflanzenstoffe*, 2 Aufl., Jena (1931).
54. Whitting J., *Landwirtschaft*, S. 36 (1857).
55. Wichmann F. W., *Med. Klin.* (1928).
56. Wolff E., *Aschenanalysen*, Berlin (1871).
57. Wolff E., Chemische Forschung usw., S. 330, 1874.
58. Young R. S., Cornell Univ. Agric. (experim. station), Ythaca, p. 174 (1935).
59. Zopf W., *Ber. Dtsch. Bot. Ges.*, **24**, S. 264 (1906).

К. РАНКАМА

ОБ ИСПОЛЬЗОВАНИИ СЛЕДОВ ЭЛЕМЕНТОВ ПРИ РЕШЕНИИ НЕКОТОРЫХ ПРОБЛЕМ ПРИКЛАДНОЙ ГЕОЛОГИИ [1]

Повышенные содержания никеля в золе растений из двух никеленосных районов Финляндии были исследованы при помощи спектрального анализа. Рассматривается возможность использования микроэлементов при поисках и делается вывод, что их можно использовать в качестве вспомогательного средства при геологическом картировании.

ВВЕДЕНИЕ

Впервые факты концентрации германия в золе некоторых каменных углей и круговорот многих элементов в процессе роста и разложения растительности были установлены и описаны Гольдшмидтом [8—10]. Согласно Гольдшмидту, растворы, циркулирующие в почвах, растворяют и переносят неорганические вещества, присутствующие в подпочве, в соответствии с их растворимостью. Эти растворы, впитываемые корнями растений, отлагают значительную часть своего содержания в местах наибольшего испарения — в листьях. Известно также, что наибольшие концентрации элементов в растениях наблюдаются в наиболее молодых частях, которые находятся в состоянии максимального роста, а в пожелтевших и увянувших листьях содержание большинства элементов убывает. При гниении листьев большинство растворимых минеральных составляющих, таких, как сульфаты и карбонаты натрия, калия, магния, кальция и гумиды железа, выносится дождевыми водами, в то время как менее растворимые или нерастворимые составляющие остаются в гумусовых слоях. Благодаря таким простым процессам, происходящим в природе, установлено, что в верхних гумусовых слоях лесных почв могут концентрироваться следующие элементы: Ag, Au, Be, Zn, Cd, Sc, Tl, Ge, Sn, Pb, As, Mn, Co и Ni. Этот список охватывает, таким образом, много редких элементов большинства различных групп периодической системы. Биологические процессы могут привести к значительной концентрации особенно таких элементов, которые способны к существенному накоплению. К числу таких элементов относится, например, бор, во многих случаях сильно обогащающий золу растений [9].

[1] Rankama K., On the use of the trace elements in some problems of practical geology, *Bull. Commis. Geologique de Finlande*, Helsinki, XIV, No. 126, p. 90—107 (1941).

ПЕРВОНАЧАЛЬНЫЕ СВЕДЕНИЯ О ВЛИЯНИИ ГЕОЛОГИЧЕСКОЙ СРЕДЫ НА ОБОГАЩЕНИЕ РАСТЕНИЙ ОТДЕЛЬНЫМИ ХИМИЧЕСКИМИ ЭЛЕМЕНТАМИ

Вопрос о возможности применения явлений обогащения растений отдельными элементами для некоторых отраслей практической геологии, например поисков и геологического картирования, близок к практическому разрешению.

Приводимый ниже литературный материал иллюстрирует состояние вопроса ко времени издания настоящей статьи. Ряд других сообщений носил скорее спекулятивный характер.

В статье, касающейся спектрального изучения редких земель в растениях, Скрибнер [20] приводит результаты изучения золы листьев гикори [1] — из деревьев, растущих на пегматитовой жиле в Амелии, штат Виргиния. Установлено, что листья действительно были обогащены редкими землями; зола из других образцов растительного материала, взятых в стороне от жилы, не содержала эти элементы или содержала их в значительно меньшем количестве.

Противоречащие результаты были получены Сахама [18], который, исследуя распространение редких земель в некоторых эруптивных породах и минералах Финляндии, собрал много образцов листьев с берез, произрастающих на содержащих винкит пегматитах Хунттила и Нуолайнниеми, округ Импилахти. Для этих образцов, так же как для образцов из Коиринойя, округ Импилахти, где пегматиты неизвестны, были сделаны попытки осадить редкие земли щавелевой кислотой. Результаты, однако, показали отсутствие лантанидов во всех образцах. В оптических спектрах этих образцов обнаружены только очень неясные линии лантана. Впоследствии в образцах из Хунттила были установлены минимальные следы иттрия (личное сообщение Сахама).

Бетман и Уэллс [3] изучили наличие меди в растениях медных отвалов района около Анаконды, штат Монтана. Они выявили некоторые растения, гибнущие при воздействии меди или очень болезненно на нее реагирующие.

С другой стороны, было установлено, что некоторые растения пышно развиваются, несмотря на высокое содержание меди в почве; такие растения обнаруживают способность накоплять в своем составе медь. Помимо меди, растения этого района содержали мышьяк, сурьму и цинк. Позднее Прат и Комарек [14] установили присутствие больших количеств меди в золе растений, произрастающих около медных рудников Словакии. К сожалению, эти исследования известны автору только по аннотации (Chem. Zentralbl II, p. 870, 1935).

---

[1] Американский орех. — *Прим. ред.*

Высокое содержание цинка было установлено в растениях, растущих на почвах, обогащенных этим элементом, например на откосах отвалов цинковых рудников. Некоторые из этих растений показали значительную способность накапливать в себе цинк, например *Viola calaminaria et zinci* (фиалка) из Бельгии и Рейнской области, с содержанием в золе до нескольких процентов ZnO. Как сообщили Дингуолл, Мак-Киббин и Бинс [5], в золе растений провинции Квебек спектрографическим методом был обнаружен молибден. Все исследованные растения из некоторых районов долины реки Оттава, где известны молибденовые месторождения, содержали этот элемент, в то время как многочисленные растения, находящиеся по сторонам от этой долины, молибдена не содержали.

Небольшое количество примеров, указанных выше, может быть достаточно, чтобы дать некоторые представления о том, каким образом можно использовать следы элементов при поисках их месторождений. Однако изучение этих элементов не может быть использовано в геологических исследованиях без учета того факта, что различные количества многих микроэлементов обнаруживаются в растениях и в обычных условиях. На практике использование установленного Гольдшмидтом принципа обогащения может найти свое наиболее правильное применение при использовании спектрального анализа золы растений, растущих в исследуемых районах. Как известно автору, разрабатывавшийся недавно в Швеции метод поисков Палмквиста-Брундина основывался на этом принципе (ср. [11], стр. 77). Этот метод обычно называют «геохимические поиски».

ЦЕЛИ РАБОТЫ

За исключением очень разрозненных фактов, приведенных Ландергреном ([11], стр. 77), и тех данных, которые содержатся в отчете, представленном Секцией химических и горных наук Шведского технического общества «Svenska teknologföreninges avdelning för Kemi och bergsvetensap» (Tekn. Tidskr. Bergsvetenskap, p. 55—56, 1939), не имеется сведений о приложении принципа Гольдшмидта к изучению территорий, которые в четвертичном периоде подвергались оледенению [1].

Для проведения предварительных опытов относительно возможности поисков, основанных на принципе Гольдшмидта, в частности в Финляндии, автор летом 1939 г. произвел сбор образцов растений для последующего их изучения.

[1] В сообщении „P. M. angående vär geokemiska prospecteringsmetod", опубликованном в 1939 г. Svenska Prospekterings Aktibolaget, кратко излагаются некоторые из результатов, полученных в Корнуолле, Девоншире и Уэльсе; эти районы расположены, однако, вне площади, охваченной последним оледенением.

В качестве основного элемента для изучения был выбран никель. С целью получить данные о том, каким образом влияет мощность ледниковых отложений на обогащение растений, образцы были собраны в трех районах: в районе обнажающихся на поверхности никелевых руд Каулатунтури, область Петсамо, в районе города Колосйоки и в районе Макола, округ Нивала, где Геологическим комитетом Финляндии было обнаружено месторождение никелевых руд. Кроме того, несколько образцов было взято в районе небольшого свинцово-цинкового месторождения Леппэселькэ, Питкемеки, около Сортавала.

МЕТОДЫ

Сбор и подготовка растительного материала

Образцы растений были представлены главным образом листьями березы. Было также собрано некоторое количество других растений, наименования которых приводятся ниже.

Выбор видов растений основан на том, что деревья и кустарники в большинстве случаев являются, повидимому, более благоприятным материалом для исследования явлений обогащения, чем травы и цветы, благодаря тому, что корни деревьев и кустарников проникают на большую глубину и охватывают более широкие площади, чем корни трав и цветов. Тем не менее решающим фактором в вопросе выбора видов растений была местная флора.

Следует отметить, что известный факт различия в весе золы у разных видов растений не ставили в прямую зависимость от обогащения растений различными элементами; примеры растений, имеющих малый вес золы и обогащенных некоторыми элементами, сравнительно с растениями, имеющими большой вес золы, отмечались Гольдшмидтом и Петерсом [10]. Тем не менее когда исследовалась зола одного вида растения, собранного в определенном районе, как это имело место в районе Макола, различия в весе золы в какой-то мере предопределяли результаты анализов.

Образцы растений собирались в период между 10 июля и 10 августа. Этот период был выбран потому, что в летнее время растения в своем росте достигают максимального уровня до тех пор, пока не начался период осеннего увядания.

С деревьев собирались листья или иглы, а траву и цветы брали целиком, лишь исключая их корни. Сбор растений производили во время дождя или непосредственно после дождя с целью избежать загрязнения частицами почвы или пыли, переносимыми ветром. Вес свежего образца составлял от 40 до 60 *г*. Чтобы исключить загрязнение никелем, сбор производили вручную,

без применения каких-либо металлических инструментов. Образцы высушивали на открытом воздухе и помещали в чистые бумажные мешочки. В первых опытах употребляли кварцевую или фарфоровую посуду, но было установлено, что во время сжигания образцов материал посуды подвергается разложению, и после нескольких неудачных попыток применить золотые чашки сжигание стали проводить в платиновых тиглях емкостью 100 *мл*. Тигли подогревали на очень небольшом пламени хромированной горелки Мекера, для того чтобы избежать внесения в пробу следов никеля из горючего материала или светильного газа, в которых возможно присутствие карбонила никеля. После полной гомогенизации золу ввиду наличия в ней гигроскопических солей помещали в хорошо закрывающийся стеклянный тубус. Вес образцов был обычно от 0,1 до 0,3 *г*.

В тех случаях, когда должны определяться легколетучие смеси, как, например, Pb, Ge, Mo и V в присутствии хлоридов щелочных или щелочноземельных металлов, достаточно низкая температура сжигания (не превышающая 450—500° С) может быть достигнута при помощи электрической муфельной печи.

В рассматриваемом нами случае, когда внимание обращалось только на никель, ввиду малой летучести окислов никеля не было необходимости принимать специальные меры, предотвращающие потери от улетучивания.

Тем не менее Гольдшмидт ([10], стр. 382) отмечал другой возможный источник затруднений, который появляется в процессе сжигания: частичное улетучивание никеля в виде карбонила никеля. Для того чтобы изучить возможности образования этого соединения, в рассматриваемом случае был проведен следующий эксперимент. Несколько граммов образца листьев березы, содержавших 0,006% NiO, истирали до однородного состояния. Из них брали две порции. Первую порцию сжигали в платиновом тигле обычным путем, вторую порцию дважды обрабатывали смесью концентрированной азотной кислоты и 30-процентной перекиси водорода в платиновом тигле большого объема для разложения всего органического материала. Какие-либо карбонилы никеля, которые могли бы образоваться в этом случае, разлагаются от действия азотной кислоты ([2], стр. 809).

Раствор выпаривали досуха на водяной бане и осторожно подогревали в пламени горелки Мекера для разрушения нитратов. Сравнением спектров золы было установлено, что линии никеля в образце, исследованном мокрым путем, оказались слабее, чем в образце, обработанном путем обычного сожжения. Количества NiO в обоих случаях были близки к 0,006%. Судя по этому эксперименту не было оснований опасаться значительных потерь никеля, обусловленных образованием карбонила при сжигании.

Согласно с данными, приведенными в справочниках, $Ni(CO)_4$ образуется из соединений никеля и окиси углерода при температуре 200° под давлением от 200 до 350 *атм* ([2], стр. 801—802) [1]. Благоприятными условиями для образования карбонилов металлов являются высокая температура и высокое давление, при этом необходима большая чистота употребляемой окиси углерода, так как образование карбонилов сильно затрудняется присутствием газообразного кислорода, водяного пара и двуокиси углерода ([1], стр. 553).

Во время сжигания окислительная атмосфера создается, с одной стороны, находящимся внутри тигля черенком, с другой — поступающим в тигель воздухом; таким образом, возможность образования карбонила никеля маловероятна и не приводит к потере никеля.

В настоящей статье не рассматривается вопрос об условиях поглощения катионов растениями. Согласно Фриланду [7], увеличение поглощения воды растениями сопровождается увеличением захвата растениями минеральных веществ, при этом различные ионы поглощаются в различных количествах. Количества каждого из типов поглощаемых ионов зависят от вида растения. По Колландеру ([4], стр. 78—79) поглощение некоторых элементов (K, Rb, Cs, Mg, Ca и Sr) растениями, повидимому, зависит от подвижности ионов. Потребность растения в ионах не играет роли в процессе всасывания ионов растениями, и в соответствии с этим должны быть изучены известные факты отравления растений медью [3] или селеном ([21], стр. 11).

Техника спектрографического анализа

В качестве наиболее быстрого и чувствительного метода для анализа большого количества изучавшихся образцов был выбран спектральный анализ, наиболее применимый в данном случае. По сравнению с методами обычного химического или микрохимического анализов преимущество спектрального анализа заключается еще и в том, что во многих случаях золу для анализа не нужно было растворять. Этим устранялись затруднения, связанные с использованием не вполне чистых реактивов. Тем не менее возможность спектрального анализа растворов не исключается; анализ растворов даже рекомендуется для некоторых элементов, как, например, цинка, о чем говорится ниже.

Спектральный анализ образцов золы был выполнен при помощи кварцевого спектрографа Цейса, модель Qu24, по методу,

[1] Для образования карбонила из чистых Co и Ni достаточна температура от 20 до 200 °C при обычном и даже пониженном давлении. Образования карбонила в условиях сожжения не наблюдается вследствие других причин а именно окислительных условий сожжения. — *Прим. ред.*

предложенному Манкопфом и Петерсом [12]. Этот метод заключается в исследовании пламени вольтовой дуги, образованной двумя угольными электродами, причем в катоде сделано углубление, заполняемое исследуемым веществом. Луч дуги проектировали на щель спектрографа, ширину щели устанавливали в 0,01 *мм*. На каждую пластинку фотографировали пять отдельных фракций. В остальном методика анализа не отличалась от применявшейся в предыдущих исследованиях автора ([15], стр. 11). В качестве электродов употреблялись специально очищенные угольные стержни диаметром 5 *мм*. Углубление в катоде имело 5 *мм* глубины, внутренний диаметр 1 *мм* и внешний диаметр 2,9 *мм*. Длина конусной части катодного электрода вместе с отверстием составляла 11 *мм*. Примерно такие же электроды применял Рост [16]. Эрнст и Хорманн [6] работали с электродами, углубление в которых имело внутренний диаметр 1,0 *мм* и глубину 2 *мм*. Электроды таких размеров применялись, однако, при исследовании навесок меньших, чем в настоящей работе. Содержание NiO определяли визуальным сравнением абсолютной интенсивности линий никеля в спектре образца и тех же линий, взятых из соответствующей пробы из серии стандартных смесей. При исследовании никеля сравнивали интенсивность линии Ni 3414,77 Å; этот же прием предлагали ранее Эрнст и Хорманн ([6], стр. 205). Так как зола растений содержит заметное количество карбонатов щелочных металлов, пробы первоначально употреблявшихся стандартных смесей ([15], стр. 11) смешивали с обезвоженным карбонатом натрия, не содержащим никеля, с целью приблизить состав стандарта к составу образца. Смеси, употреблявшиеся при данной работе, содержавшие приблизительно 15% обезвоженного карбоната натрия, гомогенизировали истиранием в маленькой агатовой ступке. Первое сравнение интенсивности линий производилось при помощи спектропроектора Цейса. Для сравнения ширины линий никеля в пробах стандартных смесей различной концентрации их проектировали на узкой полоске бумаги. Оценка интенсивности линий никеля в спектре золы выполнялась с использованием главных аналитических линий [1]. Результаты, если это было необходимо, контролировали при помощи бинокулярного микроскопа. Обычно же результаты, полученные обычным визуальным сравнением, оказывались вполне сходными. Метод визуального сравнения интенсивности линий, применявшийся в данном случае, соединяет в себе преимущества малой утомляемости глаз с большой скоростью. В течение часа без затруднений выполнялось более 20 определений. Не было установлено существенных различий между

[1] Этот метод сравнения впервые использовался в Геохимической лаборатории Мауну Пуранен.

интенсивностями главных линий никеля в спектре пробы из серий, разведенных карбонатом натрия, и серий без добавления щелочи. Очевидно ([22], стр. 31), это указывает на отсутствие различий между экспозицией неразведенных и разведенных проб после испарения щелочей в дуге. В двух сериях стандартных смесей различия между линиями никеля были установлены лишь в случае минимальных концентраций: при добавлении карбоната натрия была определена концентрация 0,001% NiO, в то время как тот же образец без добавления щелочи показал концентрацию 0,0003% NiO ([15], стр. 12). Как указывал Ван-Тонгерен ([22], стр. 89 и 90), линии никеля в видимой части спектра смешиваются с линиями кобальта вследствие их близкого характера. Поэтому исследования целесообразнее производить без добавления карбоната натрия, основываясь главным образом на линии никеля 3414,77 Å, применявшейся в этом исследовании.

НИКЕЛЬ В ЗОЛЕ РАСТЕНИЙ ИЗ РАЙОНОВ НЕКОТОРЫХ НИКЕЛЕВЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Каулатунтури. Несколько растений было собрано непосредственно с видимых выходов рудных тел на возвышенности Каулатунтури в Петсамо. Растения произрастали на серпентинитах на высоте около 345 *м* над уровнем моря на расстоянии от 5 до 10 *м*

Таблица 1

СОДЕРЖАНИЯ NiO В ЗОЛЕ НЕКОТОРЫХ РАСТЕНИЙ ИЗ КАУЛАТУНТУРИ И КОЛОСЙОКИ
(в процентах)

Виды растений	Каулатунтури	Колосйоки
Betula tortuosa (береза извилистая)	0,2	0,006
Betula nana (береза карликовая)	0,1	0,006
Salix glauca, phylicifolia (ива сизая, ива филиколистая)	0,5	Нет образца
Empetrum hermaphroditum (вороника)	0,1	$<0,001$
Cornus suecica (кизил шведский)	0,1	Нет образца
Deschampsia flexuosa v. montana (луговик извилистый)	0,03	Нет образца
Cladonia alpestris	0,1	$=0,001$ [1]
Vaccinium myrtillus (черника)	0,02	$<0,001$
Pinus silvestris (сосна обыкновенная) [2]	Нет образца	0,006

[1] Образец плохо сгорел в дуге. Вследствие отсутствия материала не мог быть получен другой спектр.

[2] Молодые иглы.

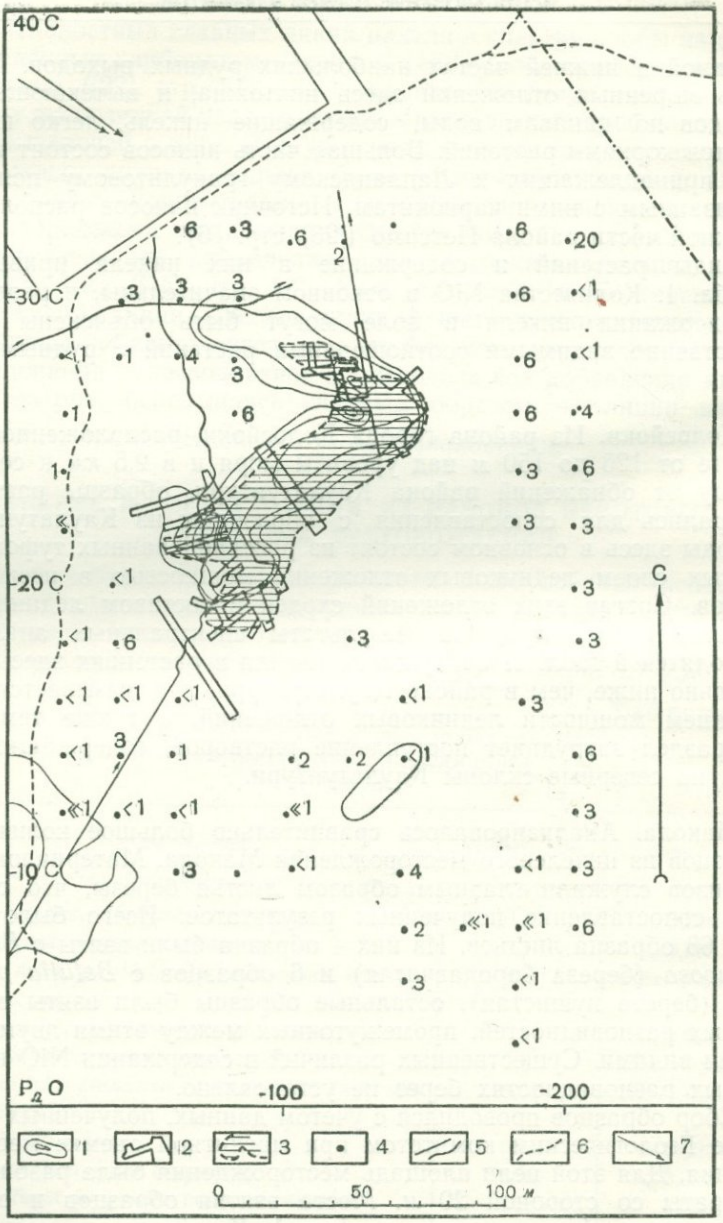
в южной и нижней частях наибольших рудных выходов. Мощность моренных отложений здесь ничтожна, и вытекающие из выходов по канавам воды, содержащие никель, легко поглощаются корнями растений. Большая часть наносов состоит из пород, принадлежащих к Лапландскому гранулитовому поясу и к связанным с ними чарнокитам. Источник наносов расположен в южной части района Петсамо ([23], стр. 16).

Виды растений и содержание в них никеля приведены в табл. 1. Количества NiO в основном значительны, и различия в содержании никеля в золе могут быть объяснены непосредственно видимыми соотношениями растений с рудными телами.

Колосйоки. Из района города Колосйоки, расположенного на высоте от 125 до 150 *м* над уровнем моря и в 2,5 *км* к северо-западу от обнажений района Каулатунтури, образцы растений собирались для сопоставления с образцами из Каулатунтури. Породы здесь в основном состоят из рассланцеванных туфов, покрытых слоем ледниковых отложений мощностью в несколько метров. Состав этих отложений сходен с составом ледниковых отложений Каулатунтури. Результаты спектральных анализов приводятся в табл. 1. Содержание никеля в растениях здесь значительно ниже, чем в районе Каулатунтури. Это вызывается увеличением мощности ледниковых отложений, а также тем, что водораздел затрудняет поступление растворов, содержащих никель, на северные склоны Каулатунтури.

Макола. Анализировалось сравнительно большое количество образцов из никелевого месторождения Макола. Материалом для анализов служили главным образом листья березы, что облегчило сопоставление полученных результатов. Всего было изучено 63 образца листьев. Из них 4 образца были взяты с *Betulla verrucosa* (береза бородавчатая) и 6 образцов с *Betulla pubescens* (береза пушистая), остальные образцы были взяты с гибридных разновидностей, промежуточных между этими двумя чистыми видами. Существенных различий в содержании NiO в различных разновидностях берез не установлено.

Сбор образцов проводился с учетом данных, полученных здесь ранее Геологическим комитетом при магнитной съемке месторождения. Для этой цели площадь месторождения была разбита на квадраты со стороной 20 *м*. Места взятия образцов и общие черты топографии показаны на фиг. 1. К сожалению, сетка, по которой брали образцы, была достаточно разряженной ввиду того, что обширные канавные работы в Макола не дали возможности установить места нахождения ряда точек магнитной съемки.



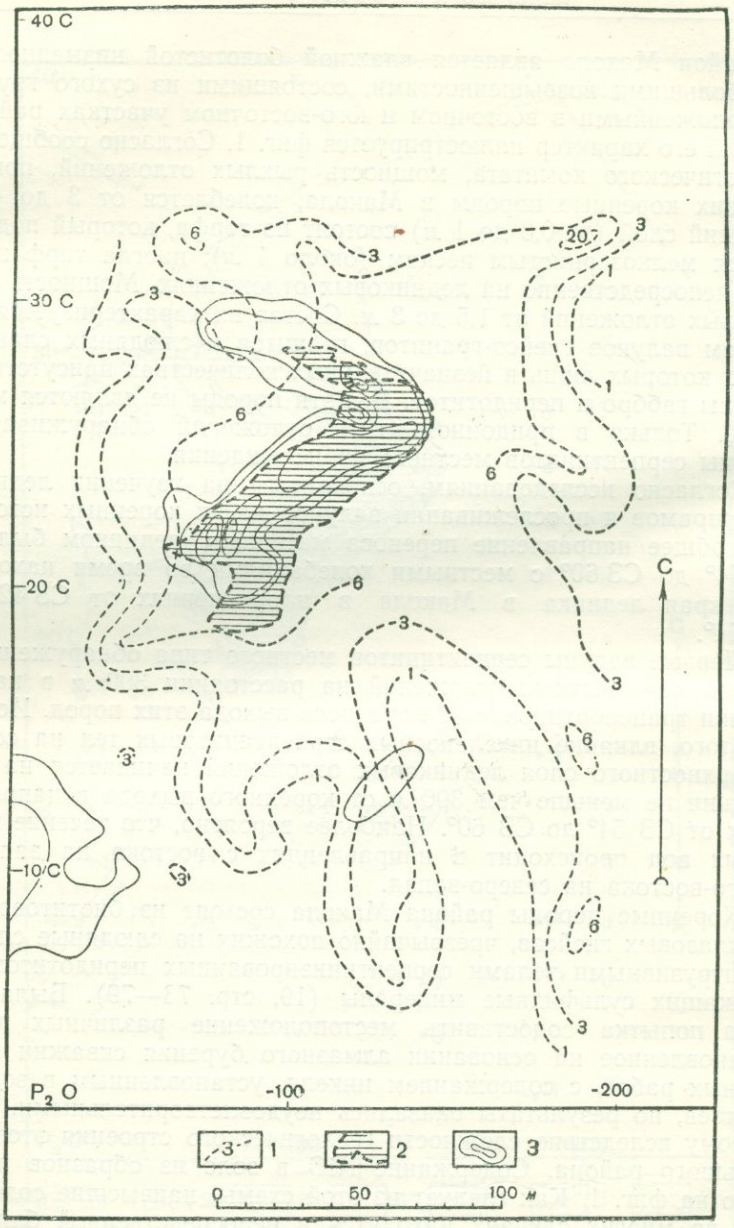
Ф и г. 1. *1* — кривые интенсивности вертикальной составляющей магнитного поля; *2* — канавы; *3* — контуры рудного поля; *4* — места взятия проб (цифры показывают содержание никеля, помноженное на 10^{-3}); *5* — дренирующие овраги и речки; *6* — тропа; *7* — направление транспортировки рыхлого материала.

Район Макола является влажной болотистой низменностью с небольшими возвышенностями, состоящими из сухого грунта, расположенными в восточном и юго-восточном участках района. Общий его характер иллюстрируется фиг. 1. Согласно сообщению Геологического комитета, мощность рыхлых отложений, покрывающих коренные породы в Макола, колеблется от 3 до 4 *м*. Верхний слой (от 0,3 до 1 *м*) состоит из торфа, который подстилается мелкозернистым песком (около 1 *м*); иногда торф залегает непосредственно на ледниковых отложениях. Мощность ледниковых отложений от 1,5 до 3 *м*. Состав их характеризуется наличием валунов гнейсо-гранитов, гранитов и слюдяных сланцев, среди которых лишь в незначительных количествах присутствуют валуны габбро и перидотитов. Все эти породы не являются местными. Только в придонной части отложений обнаруживаются валуны серпентинитов местного происхождения.

Согласно исследованиям, основанным на изучении ледниковых шрамов и прослеживании валунов до их коренных источников, общее направление переноса материала ледником было от СЗ 54° до СЗ 60° с местными колебаниями во время нахождения края ледника в Макола в направлениях от СЗ 42° до СЗ 54°.

Первые валуны серпентинитов местного типа обнаружены на поверхности рыхлых отложений на расстоянии 300 *м* в направлении транспортировки от коренного выхода этих пород. Исходя из этого, влияние никеленосных серпентинитовых тел на состав поверхностного слоя ледниковых отложений начинается на расстоянии не меньше чем 300 *м* от коренного выхода в направлениях от СЗ 54° до СЗ 60°. Наиболее вероятно, что течение грунтовых вод происходит в направлениях с востока на запад и с юго-востока на северо-запад.

Коренные породы района Макола состоят из биотитово-плагиоклазовых гнейсов, чрезвычайно похожих на слюдяные сланцы с интрузивными телами серпентинизированных перидотитов, содержащих сульфидные минералы (19, стр. 73—79). Была сделана попытка сопоставить местоположение различных пород, установленное на основании алмазного бурения скважин и канавных работ, с содержанием никеля, установленным в золе из листьев, но результаты оказались неудовлетворительными, повидимому вследствие сложности геологического строения этого небольшого района. Содержание NiO в золе из образцов приведено на фиг. 1. Как следует из этой схемы, наивысшие содержания во многих случаях находятся в непосредственной близости от рудных тел или максимумов кривых интенсивности вертикальной магнитной составляющей. Согласно фиг. 1, направление течения поверхностных вод не влияет на распределение никеля в исследованном районе.



Фиг. 2. *1* — изолинии содержаний NiO; *2* — контур рудного тела; *3* — кривые интенсивности вертикальной составляющей магнитного поля.

На фиг. 2 представлена попытка изобразить местные изменения содержания NiO в золе растений в виде изолиний. При построении кривых принимали во внимание неполноту сетки, по которой были взяты образцы, поэтому в некоторых местах расположение кривых дается на основании более широкой экстраполяции. Тем не менее на фиг. 2 наблюдается тенденция кривых окружать рудные тела.

Содержание NiO в золе само по себе невысоко. Тем не менее изменения на площади вполне достаточны для того, чтобы показать присутствие никелевой руды в Макола; здесь отчетливо видно влияние рудных тел через ледниковые отложения мощностью 3 *м*. Повидимому, нельзя думать, что ледниковые отложения, содержащие рудные валуны (последних в районе Макола не наблюдается), могли бы определять наличие никеля в золе. Такое предположение должно бы было исходить из отложения этих валунов точно над вершиной рудного тела.

Приложение

Питкемяки. С целью сопоставления несколько образцов было взято из небольшого свинцово-цинкового месторождения в деревне Леппэселкэ, около Питкемяки, примерно в 23 *км* к северо-западу от Сортавала. Сульфиды приурочены к слою загрязненных известняков, залегающих между амфиболитами и слюдяными сланцами. В течение лета 1939 г. компанией *Suomen Malmi Osakeyhtiö* здесь выполнялись поисковые работы. Образцы листьев собирали из пункта, расположенного на 5 *м* к западу (вниз по склону) от самой нижней части канавы № 4. Результаты анализов золы представлены в табл. 2.

Таблица 2

СОДЕРЖАНИЕ NiO и ZnO В ЗОЛЕ НЕКОТОРЫХ РАСТЕНИЙ ИЗ ПИТКЕМЯКИ
(в процентах)

Виды растений	NiO	ZnO
Vaccinium vitis-idaea (брусника)	0,003	>1
Betula verrucosa (береза бородавчатая)	0,001	>1
Oxalis acetosella (кислица обыкновенная)	$<0{,}001$	>1
Fragaria vesca (земляника лесная)	0	>1
Geranium tilvaticum (герань лесная)	0	>1

Кроме анализов на NiO, эта таблица содержит результаты определений содержания в золе цинка. Из таблицы видно, что содержание никеля устанавливается не во всех образцах;

в последних из приведенных в таблице образцов содержание никеля столь незначительно, что не поддается определению. При определении цинка в сопоставляемые серии карбонат натрия не добавлялся. В таких сериях наименьшая определяемая концентрация составляла 0,01% ZnO ([15], стр. 12), в то время как в смеси, содержащей даже 1% ZnO, линия цинка 3345 Å чрезвычайно слаба. Полученные нами результаты согласуются с результатами Ван-Тонгерена ([22], стр. 47), который показал, что интенсивность линий цинка понижается при добавлении в образец карбоната натрия и, следовательно, цинк определяют, насколько возможно, при отсутствии веществ, вызывающих подобный эффект; в противном случае полученные результаты окажутся ниже действительного содержания цинка в образце.

АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ

Использование следов элементов при поисках

Возможность использования микроэлементов в целях поисков в районах, лежащих вне границ последнего оледенения, обсуждалась в начале статьи.

Исходя из изложенных выше результатов, возможно, что поиски, основанные на принципе Гольдшмидта, могут в некоторых случаях производиться и в районах, покрытых четвертичными ледниковыми отложениями. Установлено также, что в течение тысячелетий, прошедших после оледенения, вследствие восходящей циркуляции металлоносных растворов в ледниковых отложениях основные химические черты коренных пород, подстилающих ледниковые отложения, отразились в составе растущих на морене растений. Тем не менее значительная мощность или малая проницаемость слоев могут вызвать затруднения в применении этого метода. Должны быть приняты во внимание также искажения результатов, вызываемые отдельными валунами, присутствующими в рыхлых отложениях.

В последнем случае вносимые валунами искажения можно, по крайней мере частично, устранить, если главное внимание обратить на общее количество микроэлементов, присутствующих в исследуемой золе растений. Это связано с тем, что благодаря присутствию отдельных валунов микроэлементы будут распределяться в растениях незакономерно в отличие от того случая, когда содержание микроэлементов в золе растений обусловливается выносом металлов растворами из коренных пород.

Результаты, полученные в Швеции Палмквистом ([13], стр. 55—56), показали зависимость между составом ледниковых отложений, характером растительности и мощностью почвенного покрова.

Исследования, выполненные шведской поисковой компанией (см. примечание на стр. 429), совершенно отчетливо показали пригодность этого метода для поисков таких элементов, как Au, Pt, Sn, Mo, W, с трудом выявляемых обычными геологическими или геофизическими методами. Метод в одно и то же время является быстрым и применимым для поисков большого количества элементов.

Если описанный выше метод применять для исследования уже обнаруженных рудных тел, то растительный материал следует собирать перед канавными работами, так как последние вызывают искажающие результаты от загрязнения растительности. Построение профилей, показывающих изменение содержания металла в золе, и изолиний содержания при благоприятных условиях даст представление о положении рудных тел или жил, скрытых рыхлыми отложениями.

Соображения относительно использования микроэлементов при геологическом картировании

Использование микроэлементов как опорных элементов для построения геохимической классификации пород рассматривалось Сахама и Ранкама [17], особое внимание при этом уделялось стронцию, барию, хрому, ванадию, цинку, свинцу, галлию и редким землям. Присутствие микроэлементов в золе растений дает возможность картирования контактов различных по составу пород, скрытых под рыхлыми отложениями. Подходящие для этого опорные элементы устанавливаются после спектрального изучения большого количества проб пород; при этом часть профилей отбора проб должна протягиваться от одного типа пород до другого с целью пересечения контакта между ними. Положение контакта определяется результатами анализов золы растений, при этом обращается должное внимание на состав ледниковых отложений.

Настоящее исследование, представляющее часть работы автора, проводившейся в Геологическом комитете Финляндии в течение 1939—1940 гг., выполнялось в Геохимической лаборатории Минералогического и геологического института университета в Хельсинки. В подготовке работы к печати принял участие Сахама.

Геохимическая лаборатория
Минералогического и геологического
института университета в Хельсинки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Abegg R., Auerbach Fr., Koppel I., Handbuch der anorganischen Chemie in vier Bänden, **4**, Abt. 3, Teil, Lief 1, Leipzig (1934).
2. Abegg R., Handbuch der anorganischen Chemie in vier Bänden, **4**, Abt. 3, Teil 4, Lief 1, Leipzig (1937).
3. Bateman W. G., Wells I. S., Copper in the flora of a copper tailing region, *Journ. Am. Chem. Soc.*, **39**, p. 811 (1917).
4. Collander R., Über die Kationenelektion der höheren Pflanzen, *Ber. Deutsch. Botan. Ges.*, **55**, S. 74 (1937).
5. Dingwall, McCibbin, Beans, *Canad. Journ. Res.*, **11**, 32—39 (1934); *C.* **1935**, I, 2386; *C. A.*, **28**, p. 7299 (1934).
6. Ernst T., Hörmann H., Bestimmung von Vanadium, Nickel und Molybdän im Meerswasser, *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math. Phys. Kl. IV, Neue Folge*, **1**, S. 205 (1936).
7. Freeland, *Am. J. Botany*, 24, 373 (1937); *C. A.* **30**, 6284 (1937).
8. Goldschmidt V. M., Drei Vorträge über Geochemie, *Geol. För. Stockholm Förh.*, **56**, S. 385 (1934).
9. Goldschmidt V. M., The Principles of Distribution of Chemical Elements in Minerals and Rocks, *Journ. Chem. Soc.*, p. 655 (1937).
10. Goldschmidt V. M., Peters Cl., Über die Anreicherung seltener Elemente in Steinkohlen, *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-Phys. Kl.*, III, **38**, IV, **40**, S. 371 (1933).
11. Landergren S., Om spektralanalytiska metoder och deras användning vid malmundersökningar och malmprospektering, *Tekn. Tidskr., Bergsvetenskap*, S. 65 (1939).
12. Mannkopff R., Peters Cl., Ueber quantitative Spektralanalyse mit Hilfe der negativen Glimmschicht im Lichtbogen, *Zeitschr. f. Phys.*, **70**, S. 444 (1931).
13. Palmqvist, *Tekn. Tidskr., Bergsvetenskap*, S. 55—56 (1939).
14. Pràt K., Sbornik Masarykovy Akad. Prace, **8**, S. 1 (1934).
15. Rankama K., On the Composition of the Residue from Silica in Rock-Analysis, *C. R. Soc. géol. Finlande*, No. 14; *Bull. Comm. géol. Finlande*, No. 126, p. 3, (1939).
16. Rost F., Spektralanalytische Untersuchungen an sulfidischen Erzlagerstätten des ostbayrischen Grenzgebirges. Ein Beitrag zur Geochemie von Nickel und Kobalt, *Zeitschr. ang. Min.*, **2**, S. 1 (1939).
17. Sahama Th. G., Rankama K., Preliminary Notes on the Geochemical Properties of the Maarianvaara Granite, *C. R. Soc. géol. Finlande*, No 13; *Bull. Comm. géol. Finlande*, No. 125, p. 5 (1938).
18. Sahama Th. G., Vähätalo V., X-Ray Spectrographic Study of the Rare Earths in Some Finnish Eruptive Rocks and Minerals, *C. R. Soc. géol. Finlande*, No. 14; *Bull. Comm. géol. Finlande*, No 126, p. 50 (1939).
19. Saksela, Martti ja Hackzell E., Tutkimuksia Nivalan malmista ja sen rikastamismahdollisuuksista, *Suom. Kemistil. A.*, **XI**, No. 7—8, S. 73 (1938).
20. Scribner B. F., Spectroscopic Detection of Rare Earths in Plants, *Proc. Sixth Summer Conf. Spectroscopy*, p. 10, New York (1939).
21. Strock I. W., The Distribution of Selenium in Nature, *Am. Journ. Pharmacy*, **107**, No. 4 (1935).
22. Van Tongeren W., Contributions to the Knowledge of the Chemical Composition of the Earth's Crust in the Indian Archipelago, I. The Spectrographic Determination of the Elements According to Arc Methods in the Range 3600—5000 A. II. On the Occurence of Rarer Elements in the Netherlands East Indies, Amsterdam (1938).
23. Väyrynen H., Petrologie des Nickelerzfeldes Kaulatunturi-Kammikivitunturi in Petsamo, *Bull. Comm. géol. Finlande*, No. 116 (1938).

В. МАРМО

БИОГЕОХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ В ФИНЛЯНДИИ[1]

В настоящей статье рассматриваются взаимоотношения между содержанием Cu, Zn, Ni и Mo в горных породах, грунтовых водах и золе ряда растений. Эти взаимоотношения были установлены наблюдениями автора, проведенными на небольших по площади районах, для которых является характерным наличие сланцев, содержащих сульфиды (пирротин, пирит, халькопирит и сфалерит), или гранитов, содержащих небольшие количества молибденита и халькопирита. Результаты этих исследований изображены частично в виде кривых концентрации. В статье рассматривается также вопрос о чувствительности биогеохимических методов в условиях, характерных для Финляндии.

ВВЕДЕНИЕ

С тех пор, как Шведское геолого-разведочное акционерное общество Svenska Prospektering Aktiebolaget [4] опубликовало свои данные о биогеохимических методах поисков руды, впервые примененных С. Палмквистом и Н. Брундином, интерес к этим методам резко возрос. Считалось, что возможности этих методов весьма значительны, и в некоторых случаях их переоценивали. В Финляндии Ранкама [2, 3] первый испытал применимость этих методов и исследовал биохимию района в окрестностях никелевого месторождения Нивала в Северной Финляндии. С тех пор появилась обширная литература, посвященная проблеме биогеохимии. Тем не менее многие важные вопросы, связанные с биогеохимическими поисками руд, остаются неясными. Одной из наиболее важных проблем, связанной с биогеохимическими поисками, является взаимоотношение между содержаниями тяжелых металлов в коренных породах и в растениях, растущих поблизости.

Так как все растения получают питание через грунтовые воды, содержание металлов в этих растениях указывает лишь на содержание металлов в водах, поглощаемых корнями растений. Таким образом, способность растений отражать содержание металлов в находящихся под ними породах зависит от того, в какой мере содержание металлов в грунтовых водах отражает содержание их в породах. Для выяснения этого вопроса производили

[1] Marmo V., Biogeochemical investigations in Finland, *Econ. Geol.*, 48, No. 3, p. 211—224 (1953).

систематический сбор растений на ограниченных участках, характеризующихся наличием известных рудных месторождений, и химический анализ отобранных проб [5, 6]. Имеется также большое количество работ, во многих случаях небезуспешных, связанных с использованием самих почвенных вод как средства для поисков руд [7].

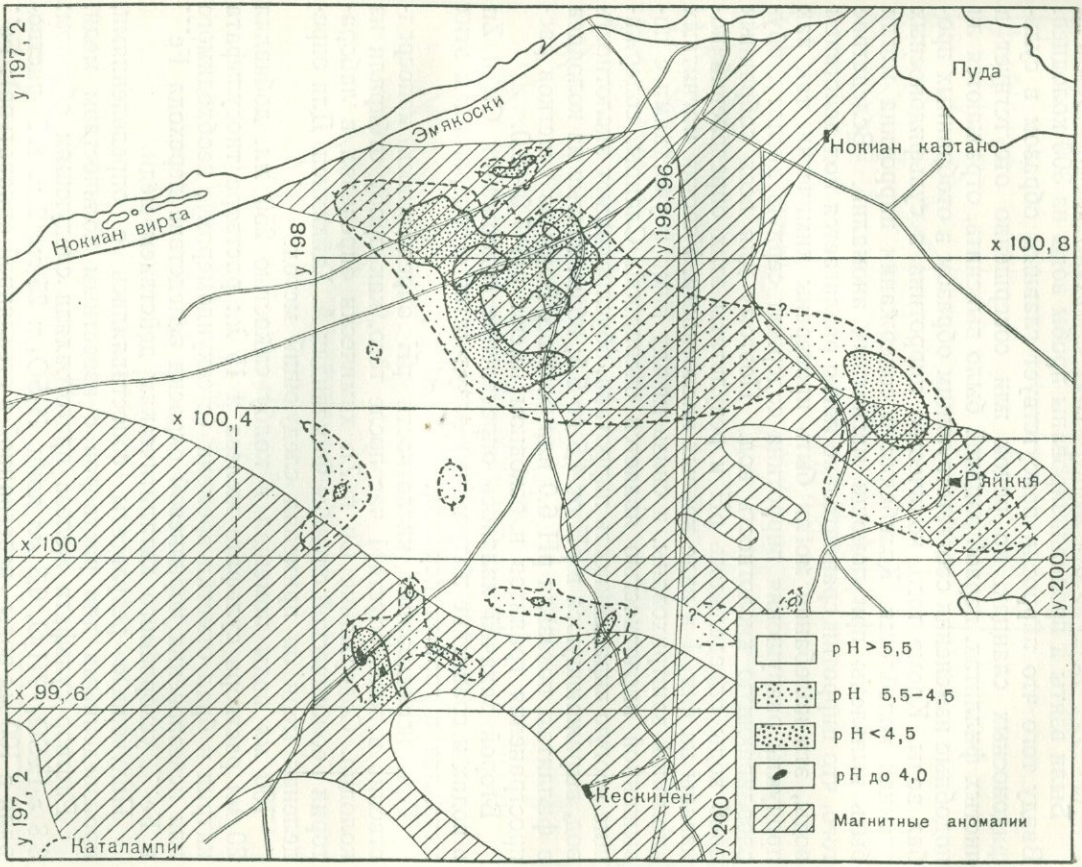
Автор настоящей статьи также занимался этой проблемой с тех пор, как появилась реальная необходимость в применении новых методов для поисков руды в Финляндии. Исследования проводились на участках, характеризующихся наличием сульфидоносных сланцев [1] и гранитных и гранодиоритовых интрузивов, содержащих небольшие количества рассеянных молибденита и халькопирита. Исследования производились по заданию Геологической службы Финляндии.

ИССЛЕДОВАНИЯ ПОЧВЕННЫХ ВОД В НОКИА

Район Нокиа сложен филлитами, простирающимися на юго-запад и состоящими в основном из кварца и слюды. Внутри толщи филлитов находятся слои мощностью от 500 до 1000 *м*, состоящие из содержащих сульфиды сланцев с большим количеством пирротина. Эти сланцы имеют, по мнению автора, сапропелевое происхождение. Во многих участках они содержат также халькопирит и сфалерит [1].

Район в целом был тщательно исследован геофизическими методами Геологической службой Финляндии, и магнитные кривые полностью отражают распределение в районе пирротина. Позднее сульфидоносные сланцы разведывались алмазным бурением и несколько проб подвергли химическому анализу. При этом выяснилось, что в филлитах медь отсутствует, но в сульфидоносных сланцах содержится в среднем в количестве 0,01%, варьируя между 0,005 и 0,025%. Содержание цинка в филлитах ниже 0,01%, но в сульфидоносных сланцах в среднем от 0,10 до 0,15%, а в сульфидоносных сланцах Коскенмяки, в северной части исследованного района, содержания достигают от 0,4 до 0,5%. Содержание никеля в филлитах крайне незначительно, но в сульфидоносных сланцах оно может достигать 0,15%, однако обычно оно ниже 0,05%.

На основании геофизических кривых возможно установить участки распределения сульфидов, а по химическим анализам определить с той или иной степенью вероятности средние содержания Cu, Zn и Ni в различных частях района исследований. Содержания Cu, Zn и Ni очень низки, но благодаря тому, что Нокиа является очень густо населенным участком, здесь имеется несколько сотен колодцев, представляющих прекрасные возможности для исследования грунтовых вод района.



Фиг. 1. Кривые кислотности колодезных вод района Нокиа.

Были взяты и проанализированы пробы воды из 300 колодцев. Ввиду того что пирротин присутствует главным образом в сульфидоносных сланцах, но редок или совершенно отсутствует в чистых филлитах, первой задачей было выяснить, отражаются ли подобные изменения соответствующим образом в отобранных пробах воды. Кроме того, количество пирротина в сульфидоносных сланцах колеблется. Колебания в содержании пирротина могли быть выявлены при помощи магнитных аномалий. Вследствие того, что пирротин сравнительно легко разлагается под действием воды, эти колебания могли быть проверены химически, так как продукты разрушения пирротина содержат серную кислоту, обусловливающую кислотность вод. Поэтому для всех собранных проб воды определялось pH и результаты этих определений показаны на фиг. 1 в виде кривых кислотности. Участки магнитных аномалий заштрихованы, и связь между ними и участками с повышенной кислотностью является очевидной. Сланцы, содержащие убогую вкрапленность пирротина, обусловливают кислотность вод, выражающуюся в pH от 4,5 до 5,5; воды, взятые из колодцев в филлитах, показали pH 6,0 или больше. Воды из участков распространения гранитов в основном имеют pH 7,0—8,0.

Второй задачей являлось определение содержания Cu и Zn в водах и сравнение полученных результатов с содержанием этих металлов в горных породах.

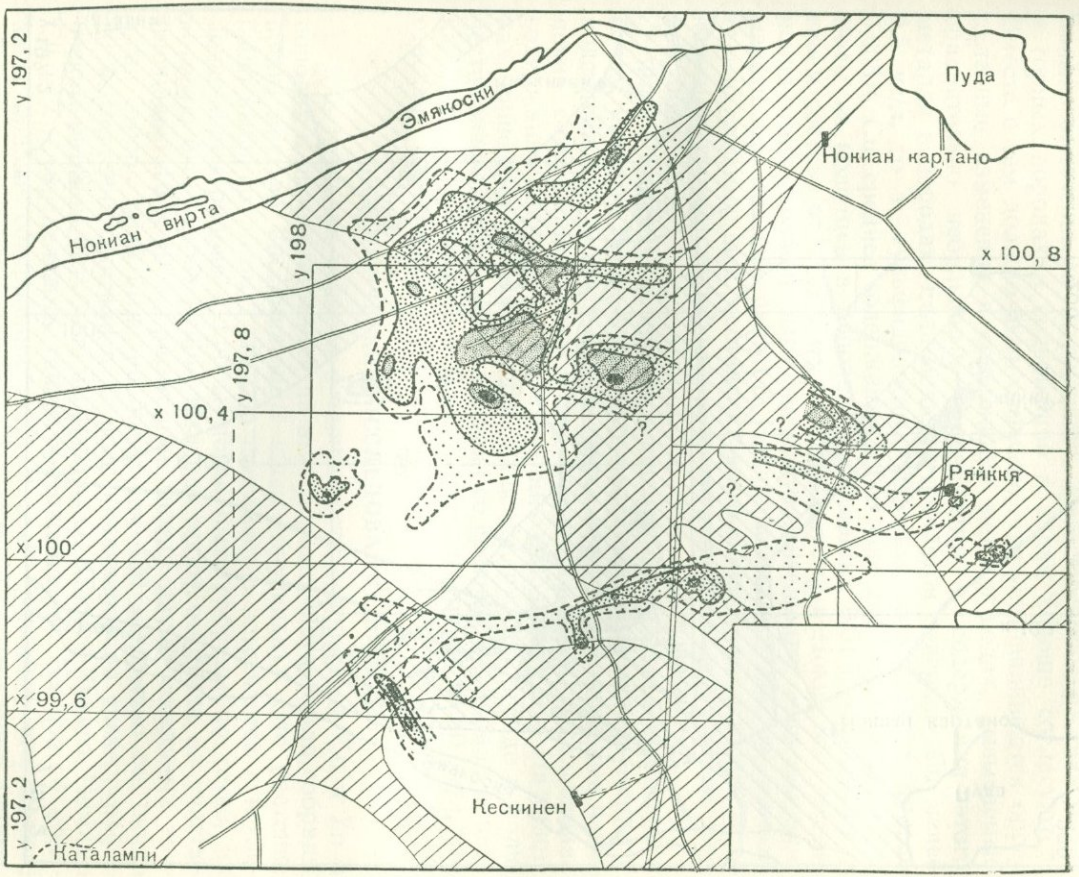
При исследовании кислотности pH определялось непосредственно в поле, спустя 1 час после того, как пробу отбирали из колодца. Содержание Cu и Zn химически определял в лаборатории Геологической службы Финляндии А. Хейккинен. Для определения меди он применял следующий метод.

100 *мл* воды помещал в колбу емкостью 250 *мл*, добавлял 20 *мл* раствора сульфата железа и 15 *мл* раствора тиосульфата натрия и брал отметки времени (с секундомером), необходимого для исчезновения коричневой окраски вследствие перехода $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ в $Fe^{\cdot\cdot}$, ускоряемого каталитическим действием меди.

Полученные результаты сопоставлялись с определениями, произведенными для растворов с известным количеством меди.

Раствор сульфата железа приготовляли следующим образом: 3,8 *г* $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, 0,8 *мл* конц. H_2SO_4 и 25 *мл* 2 н. HCl растворяли в 100 *мл* воды (перегнанной в стеклянной аппаратуре); $Fe^{\cdot\cdot}$ окисляли при помощи H_2O_2 в $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ и избыточное количество H_2O_2 уничтожали кипячением, затем раствор разбавляли до 1000 *мл* с добавлением 10 *мл* раствора, содержащего 95 *г* NH_4CNS в 250 *мл* воды.

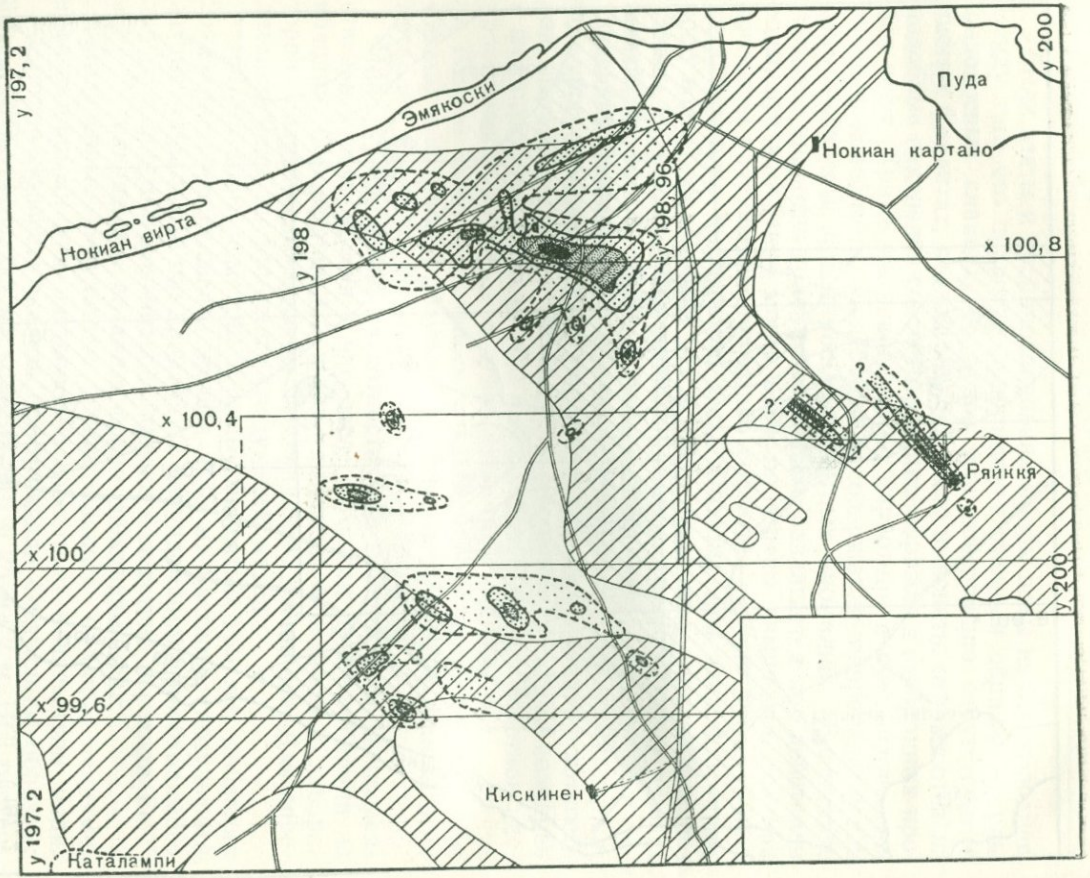
Раствор тиосульфата натрия приготовляли следующим образом: 4,14 *г* $Na_2S_2O_2 \cdot 5H_2O$ растворяли в дестиллированной воде и разбавляли до 250 *мл*. Содержание цинка в воде определяли полярографически. На фиг. 2 изображены кривые содержаний меди



Фиг. 2. Кривые концентрации меди для колодезных вод района Нокиа.

Последовательность кривых соответствует содержанию меди в колодезных водах: 0,5, 1,0, 2,0 и 4,0 *мг/л*.

Условные обозначения даны на фиг. 1



Фиг. 3. Кривые концентрации цинка для колодезных вод района Нокиа.

Последовательность кривых соответствует содержанию цинка в колодезных водах: 5, 7, 10 и 20 *мг/л*.

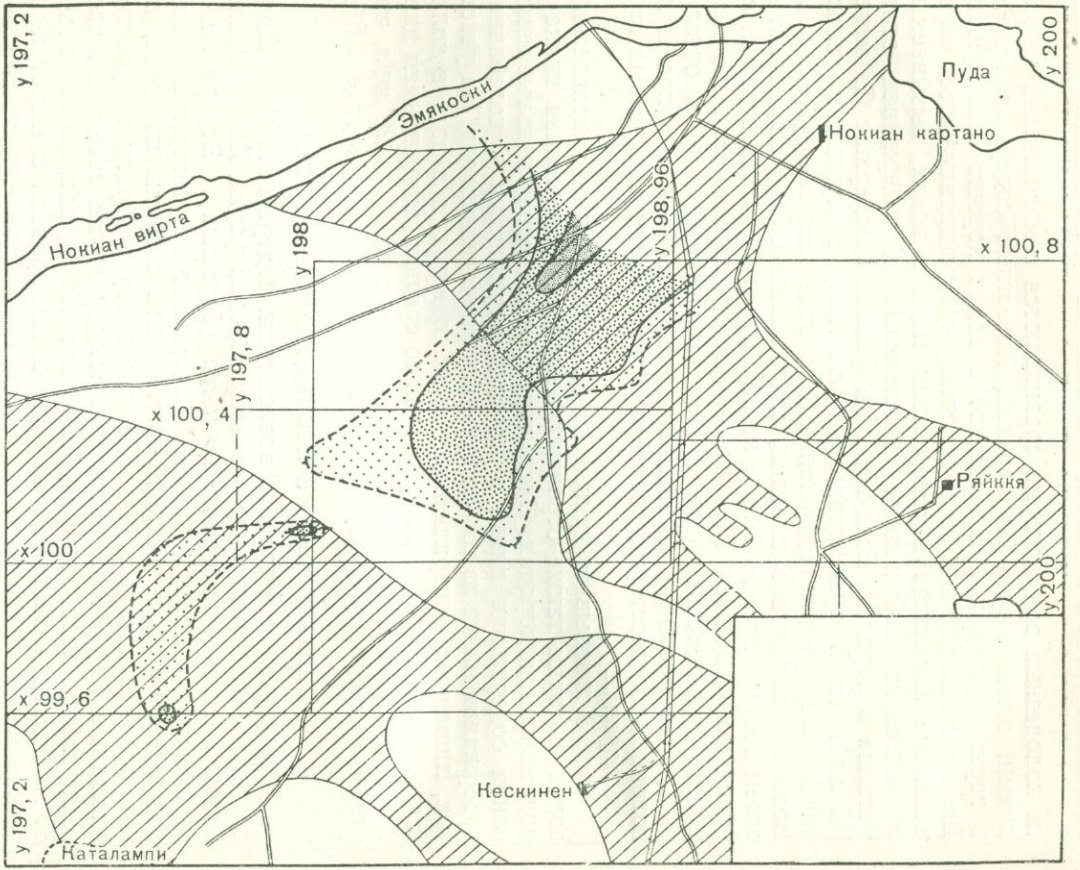
Условные обозначения даны на фиг. 1.

из колодезных вод, которые сравниваются с магнитными аномалиями, отмеченными штриховкой. Известные содержания меди в горных породах и содержание в водах хорошо согласуются. Вместе с тем должно быть отмечено, что устанавливаются определенные изменения в содержании меди в водах, вызываемые сравнительно небольшими изменениями в содержании этого металла в породах. Если воды из филлитов содержат Cu менее 0,5 *мг/л*, то в сульфидоносных сланцах, содержащих только 0,005% Cu, среднее содержание Cu в воде достигает уже 2 *мг/л*. Воды из колодцев в породах, содержащих 0,01% Cu, имеют в своем составе от 4 до 5 *мг/л* меди. Поэтому в Нокиа этот метод, повидимому, должен быть очень чувствительным, если его применять для поисков руды. В Нокиа почвенный покров, относительно маломощный, составляет всего лишь 1—2 *м* и пробы из колодцев соответствуют водам, циркулирующим в коренных горных породах.

Фиг. 3 показывает кривые концентрации цинка в колодезных водах, которые также отражают изменения содержания цинка в подстилающих породах. Здесь также очень незначительные изменения содержания цинка в породах отражаются в колебаниях содержания цинка из соответствующих колодезных вод. На участках, лишенных минерализации, цинк содержится в воде в количестве менее 5 *мг/л*, а на площадях со средним содержанием цинка 0,1% его количество в водах составляет от 10 до 20 *мг/л*, что отвечает среднему содержанию этого металла в породе 0,5%.

БИОХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ В НОКИА

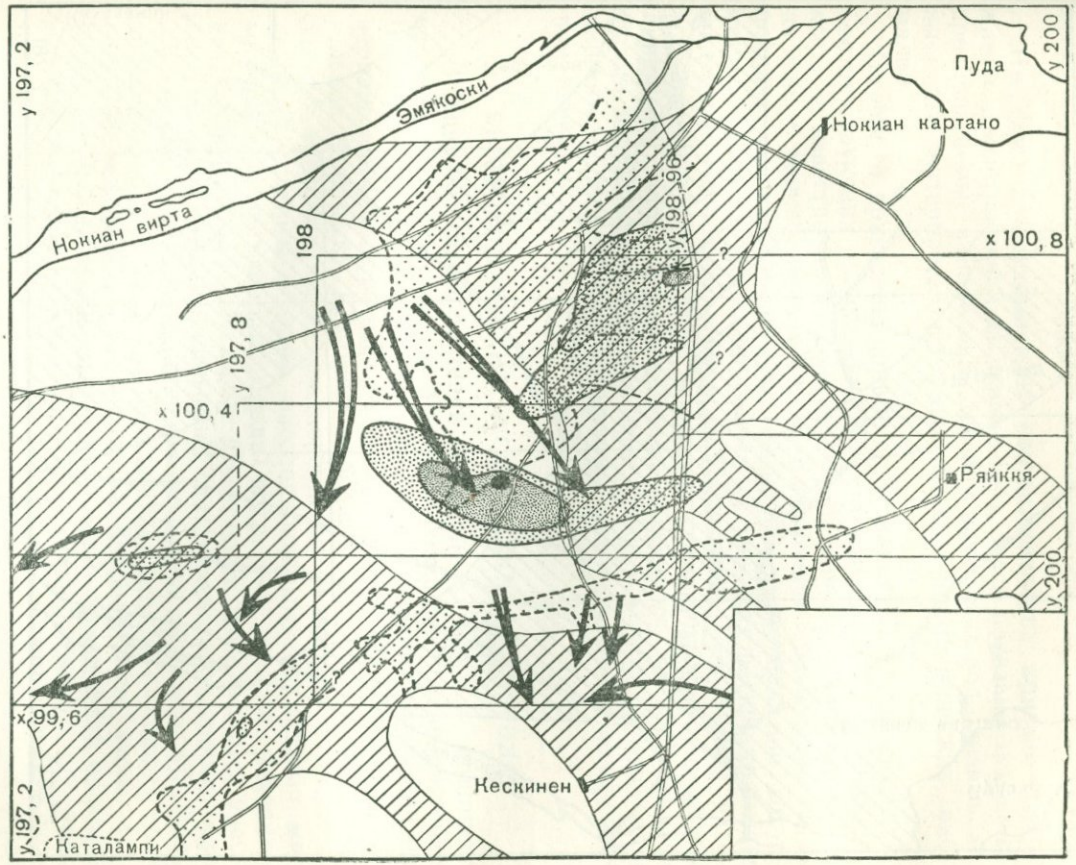
Для изучения вопроса о зависимости содержаний Cu и Zn в породах и произрастающей на этих породах фауне были собраны пробы листьев *Vaccinium vitis idaea* (брусника). Это растение было выбрано потому, что оно повсеместно встречается в исследовавшемся районе и пробы могли быть собраны по сетке, на которую был разбит район. Каждую пробу отбирали на участке площадью 10×10 *м*; расстояние между двумя соседними точками отбора проб было не более чем 100 *м*, обычно же около 80 *м*. Растения сжигали и их золу анализировали спектрографическим методом, что было выполнено О. Юнсу в Чикаго. Помимо Cu и Zn, определялось также содержание Ni. На фиг. 4 показаны кривые содержания меди в золе брусники; штриховкой обозначены участки магнитных аномалий. Сопоставление данных, полученных для вод и для растений, может быть проведено лишь частично, но в тех точках, где оно может быть проведено, связь между этими данными совершенно очевидна. Из полученных результатов можно заключить, что колодезные воды более точно отражают содержание Cu во вмещающих породах, но определенные изменения устанавливаются и в содержании Cu в золе растений.



Фиг. 4. Кривые содержания меди в золе листьев *Vaccinium vitis idaea*.

Последовательность кривых соответствует содержанию меди в золе листьев: 20, 25 и 30 *мг/кг*.

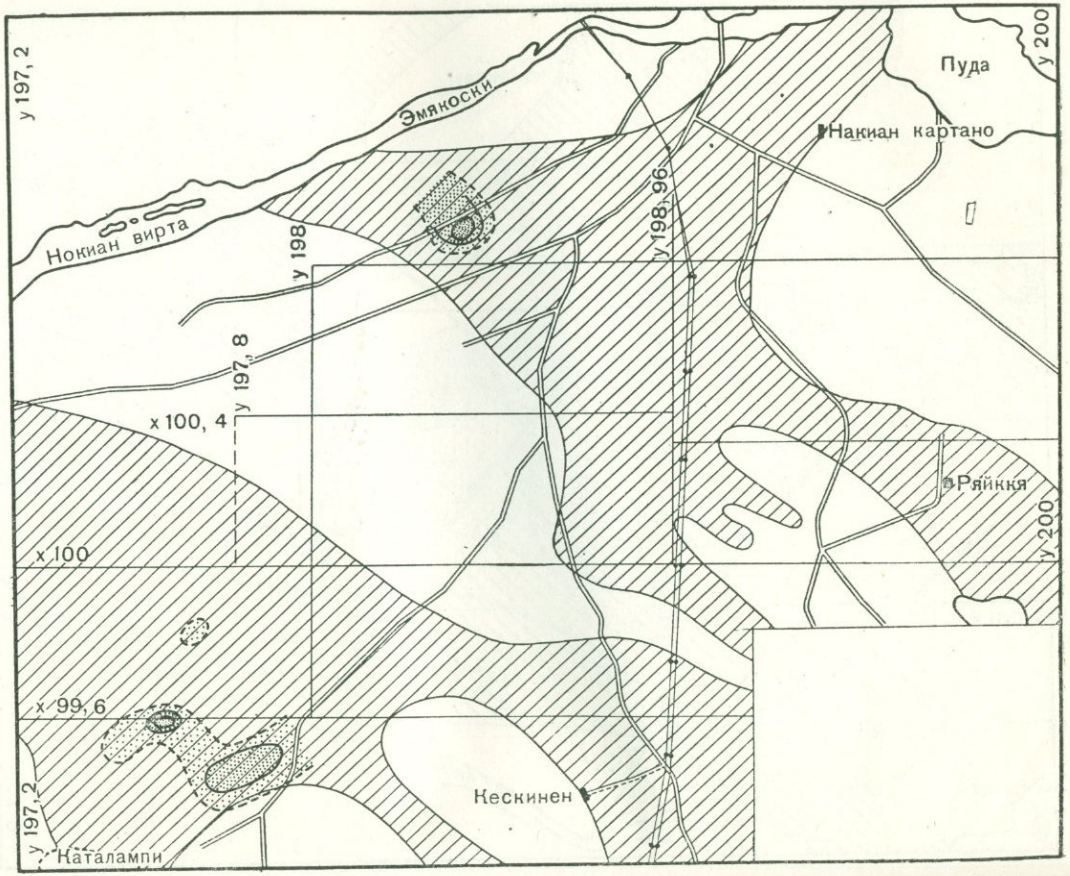
Условные обозначения даны на фиг. 1.



Фиг. 5. Кривые содержания цинка в золе листьев *Vaccinium vitis idaea.*

Последовательность кривых соответствует содержанию цинка в золе листьев: 50, 55 и 60 *мг/кг*. Стрелки показывают основные направления течения грунтовых вод.

Условные обозначения даны на фиг 1.



Фиг. 6. Кривые содержания никеля в золе листьев *Vaccinium vitis idaea*.

Последовательность кривых соответствует содержанию никеля в золе листьев: 20, 25 и 30 *мг/кг*.

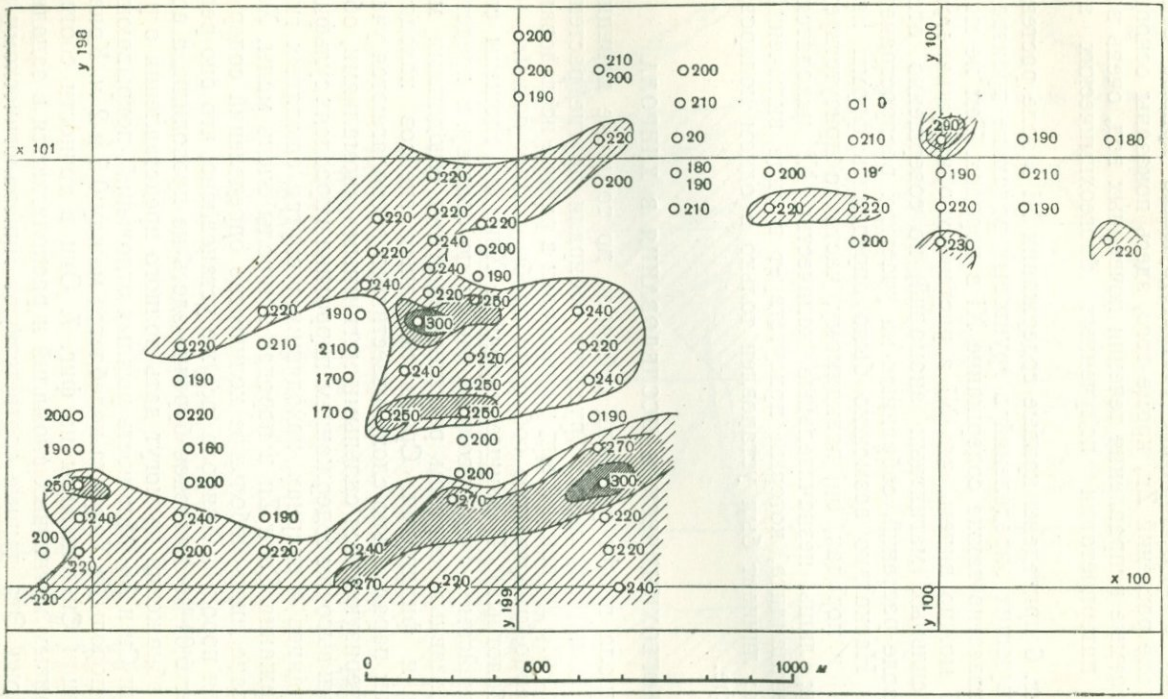
Условные обозначения даны на фиг. 1.

На фиг. 5 представлены соответствующие кривые содержания в золе растений Zn, кроме того, здесь показаны основные предполагаемые направления течения почвенных вод, очень важные для интерпретации полученных биогеохимических аномалий.

На фиг. 6 приведены кривые содержания Ni в золе растений. Соответствующих определений в грунтовых водах не производилось; не известно также содержание Ni в породах. Тем не менее на фиг. 6 можно видеть, что Ni в растениях обнаруживается в районах сильных магнитных аномалий, но совершенно отсутствует в золе растений, собранных на участках распространения филлитов. Насколько возможно было определить формы нахождения Ni в породах, он, повидимому, частично присутствует в пирротине; лишь незначительные количества Ni находятся в форме пентландита, который присутствует в виде включений в пирротине; линнеит был установлен только в одном полированном шлифе.

БИОГЕОХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ В ХИИРОЛА

В Хиирола пробы растений собирали по тому же принципу, что и в Нокиа, но вместо брусники собирали другие растения. Ввиду того что названный вид распределен в районе исследования неравномерно, вместо него собирали пробы *Ledum palustre* (багульник болотный). Коренные породы в Хиирола сложены слюдяными гнейсами, очень неоднородными по составу и представленными главным образом рассланцованными слюдяными мигматитами и филлитами. Среди слюдяных гнейсов находятся известняки; параллельно слоям известняков располагаются участки, характеризующиеся сильными магнитными аномалиями, обусловленными высоким содержанием пирротина в прослоях сульфидоносных сланцев и скарнах, находящихся внутри слюдяных гнейсов. Содержания Cu и Zn в породах Хииролы очень малы. Хотя было сделано лишь небольшое количество определений содержания Cu для пород из Хиирола, все же установлено, что оно редко превышает 0,01%. Алмазное бурение здесь не проводили, а естественные обнажения не могут дать полного представления о распределении Cu и Zn. Мощность рыхлых отложений, покрывающих коренные породы, в Хиирола колеблется между 0,5 и 2 *м*. Кривые концентрации Cu показаны на фиг. 7. Они в точности соответствуют кривым магнитных аномалий и располагаются в западной части района. Эти данные соответствуют минералогическому исследованию пород под микроскопом: халькопирит редко обнаруживается в полированных шлифах пород из восточной части района, но более обычен в шлифах пород западной части района. Если результаты исследований в Хиирола сравнить с результатами



Фиг. 7. Кривые содержания меди в золе листьев *Ledum palustre* в Хиирола.

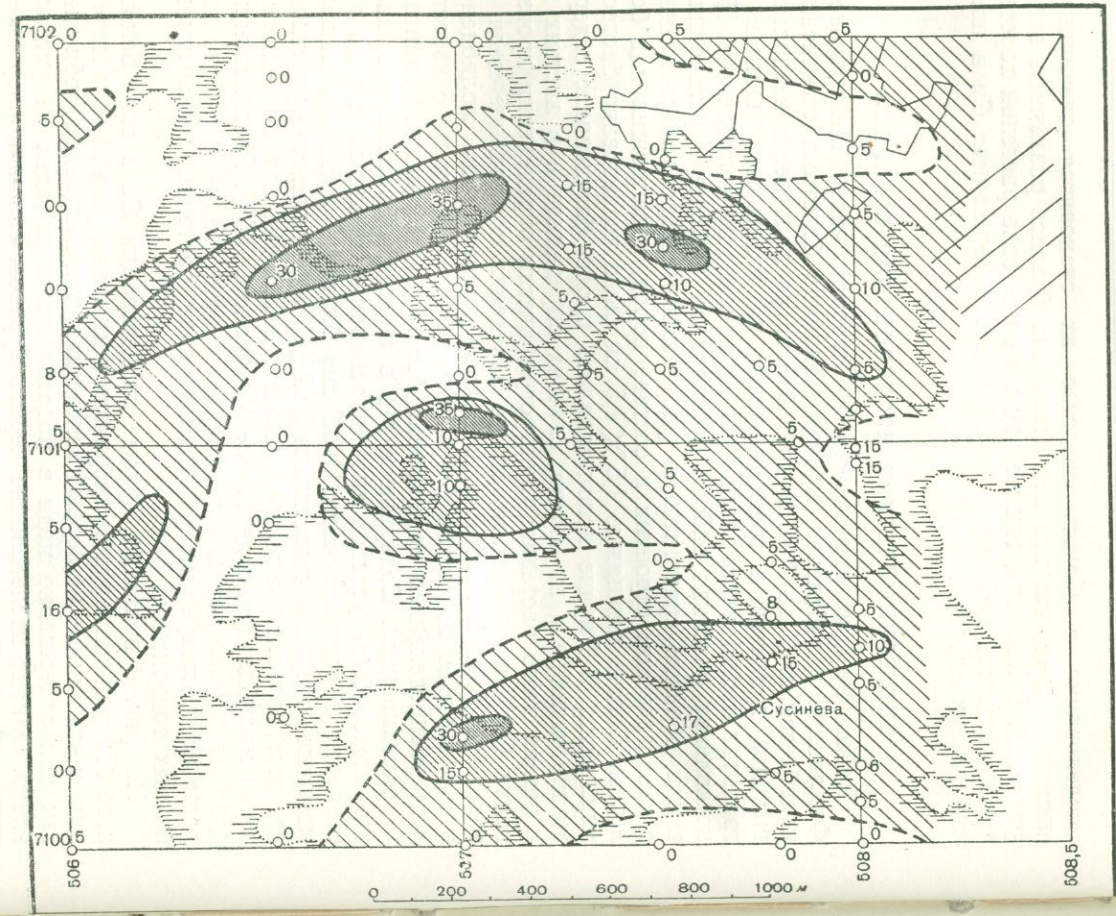
Маленькие кружки — места взятия проб; цифры — содержание меди в золе, *мг/кг*.

исследования в Нокиа, сходство их становится очевидным, несмотря на то, что при исследованиях брались различные виды растений. В Хиирола, так же как в Нокиа, зола растений хорошо отражает даже небольшие колебания в содержаниях Cu в подстилающих породах.

БИОГЕОХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ В РАУЦИО

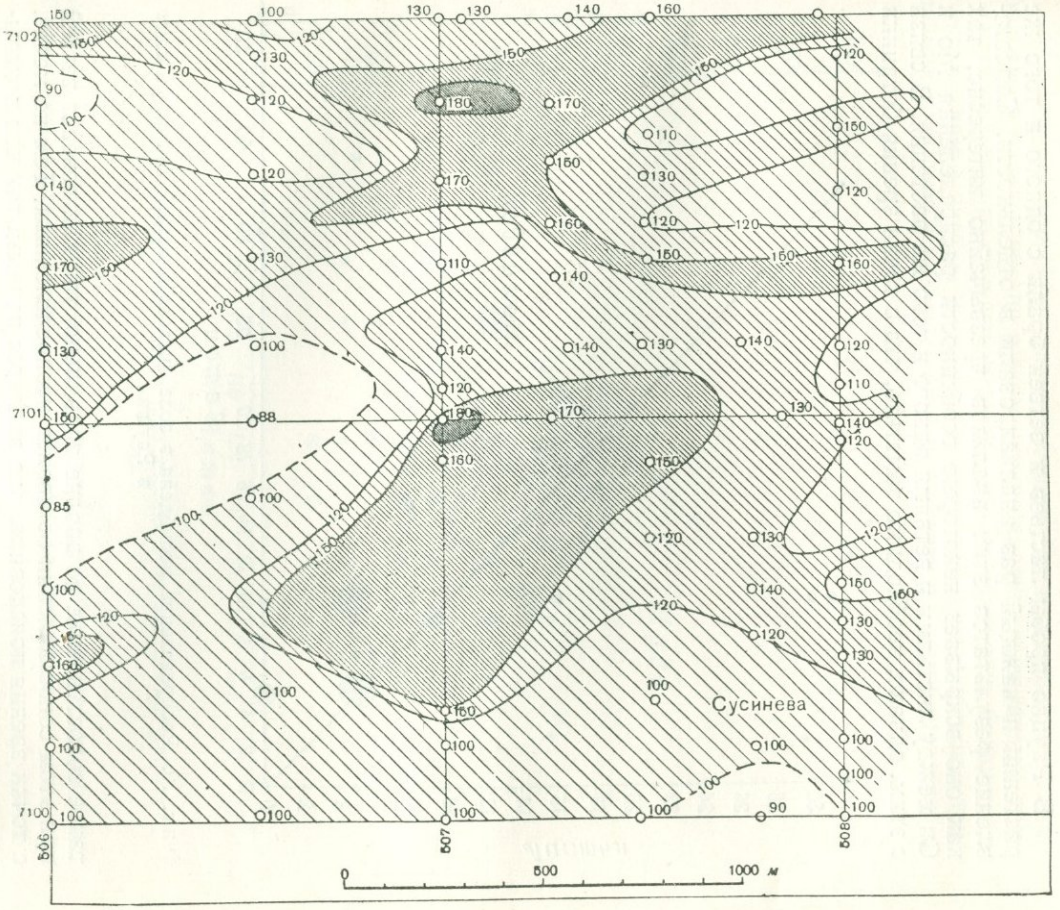
Район Рауцио расположен в северной части Центральной Финляндии и заболочен, причем мощность болотных отложений колеблется от 3 до 7 *м*. Вокруг болота располагается несколько выходов гранитов и гранодиоритов; на отдельных участках в гранитах наблюдается рассеянная вкрапленность молибденита. На нескольких участках района производили бурение и установили таким образом сравнительно удовлетворительное представление о геологическом строении и составе пород, залегающих под болотом. Болото площадью $1{,}5 \times 1{,}5$ *км* было исследовано биогеохимически. В Рауцио использовались пробы багульника; содержание молибдена во многих случаях определяли и в листьях и в ветвях этого растения. Спектрографически определения производил О. Юнсу в Чикаго, он же определял содержание меди в золе. На фиг. 8 изображены кривые концентрации молибдена в золе листьев болотного багульника; они согласуются с известным распределением содержания Mo в подстилающих гранитах и гранодиоритах. Содержание Mo в породах неравномерно, как это может быть установлено на основании анализов кернов из скважин; в большей части проб оно близко к нулю, но максимальные содержания достигают 0,02%. На большинстве участков, где устанавливаются лишь отдельные немногочисленные видимые зерна молибденита, содержание Mo около 0,005%. Расположение этих молибденсодержащих участков в исследованном районе хорошо соответствует полученным по золе растений максимумам кривых содержаний Mo.

На фиг. 9 показаны кривые концентрации Cu в золе болотного багульника. Кривые очерчивают площади разной концентрации, и эти данные на первый взгляд кажутся неправдоподобными, так как содержание меди в подстилающих породах не установлено. Однако исследование кернов буровых скважин разрешает этот вопрос, так как в них обычно устанавливается редкая вкрапленность халькопирита (кривые на фиг. 9 показывают содержание Cu, начиная от 0,016% и до «пустых районов» с содержанием Cu и меньше 0,01%). Оказалось возможным установить, что содержание Cu в золе из листьев, возрастающее иногда на 60—80%, является результатом содержания Cu в подстилающих породах около 0,1% против почти равного нулю в породах из «пустых районов».



Фиг. 8. Кривые содержания молибдена в золе листьев *Ledum palustre* в Рауцио.

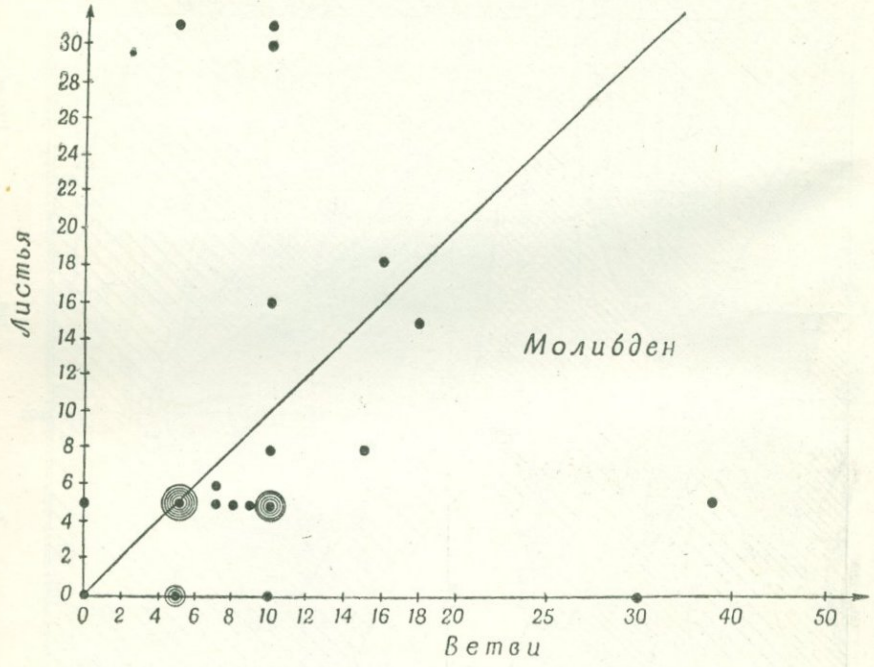
Маленькие кружки — места взятия проб; цифры — содержание молибдена в золе, *мг/кг*.



Фиг. 9. Кривые содержания меди в золе листьев *Ledum palustre* в Рауцио.

Маленькие кружки — места взятия проб; цифры — содержание меди в золе, *мг/кг*.

В Рауцио пробы листьев и ветвей брали с одного и того же растения и каждый раз анализировали в отдельности. Сопоставление результатов этих анализов чрезвычайно интересно, так как оно вскрывает некоторые особенности распределения Mo и Cu между листьями и ветвями одного и того же растения. В связи с этим, однако, необходимо заметить, что с точки зрения ботаники

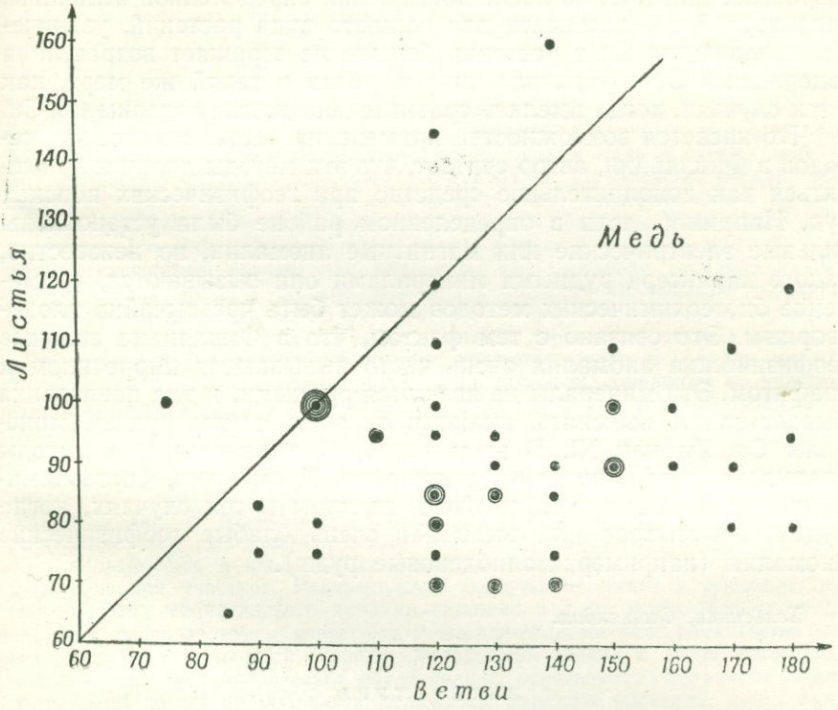


Фиг. 10. Распределение молибдена в золе листьев и ветвей *Ledum palustre* в Рауцио.

такое сопоставление не вполне правильно, так как возраст ветвей при этом сопоставлении оставался неопределенным. Тем не менее, с точки зрения поисковика, оно является ценным, так как показывает, какие именно части растений являются наиболее подходящими для его целей.

На фиг. 10 приведено графическое изображение распределения Mo между листьями и ветвями болотного багульника. Это распределение, повидимому, является случайным, однако из него следует, что в большинстве случаев содержание Mo в листьях и ветвях одинаково. Из этого также следует, что если для поисков Mo брать пробы и листьев и ветвей, это не внесет существенных искажений в результаты исследования.

На фиг. 11 показано распределение Cu в листьях и ветвях болотного багульника, но в этом случае картина совершенно другая. В нескольких случаях содержание Cu оказалось большим в листьях, чем в ветвях, но в основном устанавливается явная тенденция к большей концентрации Cu в ветвях, чем в листьях, и



Фиг. 11. Распределение меди в золе листьев и ветвей *Ledum palustre* в Рауцио.

поэтому, когда имеются в виду поиски Cu, пробы ветвей являются более подходящим материалом, чем пробы листьев.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Изложенные выше исследования показывают, что при тех условиях, какие имелись в исследованных районах, даже сравнительно малые содержания Cu, Ni и Mo в коренных породах совершенно определенно отображаются соответствующими содержаниями этих металлов как в грунтовых водах, так и в растениях, произрастающих на обследуемых породах. Этот факт является интересным, но не особенно обнадеживающим с точки

зрения поисков промышленных залежей руды, так как при биогеохимических поисках могут дать положительную характеристику площадей, породы которых содержат столь же мало рудных минералов, как и в изученных районах. Исходя из наблюдений, сделанных ботаниками, концентрация Cu в растениях не возрастает линейно, но после достижения определенной величины, характерной в отдельности для каждого вида растений, увеличение содержания Cu в растении больше не отражает возрастания содержания Cu в подстилающих породах в такой же мере, как в тех случаях, когда имелись сравнительно малые содержания Cu.

Что касается возможностей применения биогеохимических методов в Финляндии, автор считает, что эти методы должны применяться как дополнительное средство при геофизических поисках руд. Например, если в определенном районе были установлены сильные электрические или магнитные аномалии, но неизвестно, какого характера рудными минералами они вызываются, применение биогеохимических методов может быть чрезвычайно плодотворным. Это связано с тем фактом, что в Финляндии сильные геофизические аномалии очень часто вызываются пирротином и графитом. Эти минералы не являются рудными, и для поисковика бывает важно выяснить, имеются ли здесь также рудные минералы Cu, Zn или Ni. В этом случае биогеохимические методы оказываются действительно полезными. Кроме того, биогеохимические методы могут быть очень полезны в тех случаях, когда руда не вызывает или вызывает очень слабые геофизические аномалии (например, молибденовые руды).

Хельсинки, Финляндия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Marmo V., Mikkola A., On sulphides of the sulphide-bearing schists of Finland, *Comm. géol. Finlande Bull. 156*, p. 1—42 (1951).
2. Rankama K., On the use of the trace elements in some problems of practical geology, *Comm. géol. Finlande Bull. 126*, p. 90—106 (1940).
3. Rankama K., Über eine neue Prospektionsmethode, *Geol. Rundschau*, **32**, S. 575—578 (1941).
4. Svenska Prospekterings Aktiebolaget, P. M. angaende var geokemisk prospekteringsmetod, Lund, p. 1—11 (1939).
5. Warren H. W., Howatson G. H., Biogeochemical prospecting for copper and zinc, *Geol. Soc. Am. Bull. 58*, p. 80—820 (1947).
6. Webb J. S., Millman A. P., Heavy metals in vegetation as a guide to ore. A biogeochemical reconnaissance in West Africa, *Inst. Met. Trans.*, **60**, p. 473—504 (1951).
7. Webb J. S., Millman A. P., Heavy metals in natural waters as a guide to ore, *Inst. Min. Met. Bull. 518*, p. 3—16 (1950).

Д. В. КАРБУХ

БИОГЕОХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ В РАЙОНЕ ТРЕХ ШТАТОВ [1]

В рудном районе Трех штатов (штаты Канзас, Миссури, Оклахома — *Ред.*) на семи участках были собраны образцы различных растений. Эти образцы анализировали колориметрически на цинк и медь и спектрографически на свинец, никель, олово, серебро и кобальт. Наибольшие средние концентрации цинка были установлены в растениях, произрастающих на расстоянии, меньшем 35 *м* от минерализованных зон. Анализы 56 образцов веток мерилендского дуба (*Quercus marilandica*), взятых с деревьев, растущих над минерализованными зонами или вблизи от них, показали среднюю концентрацию цинка на 29% больше, чем в 101 аналогичном образце, собранном на тех же самых участках, но на расстоянии 300 футов и более от минерализованных зон. Кроме того, образцы, взятые с деревьев, растущих над минерализованными зонами или около них, содержат цинка в среднем на 67% больше, чем 23 образца аналогичных видов деревьев, собранных на участках, заведомо не содержащих минерализации и находящихся от минерализованных участков на расстоянии нескольких миль.

Образцы 24 видов деревьев, собранные над минерализованными зонами, содержат цинка в среднем в листьях на 38% и в ветках на 25% больше, чем аналогичные образцы с тех же деревьев, собранные на участках, не несущих минерализации. В образцах 16 видов трав и травянистых растений, произрастающих над минерализованными зонами, среднее содержание цинка на 30% больше, чем в аналогичных образцах, собранных с удаленных от зон минерализации участков. Распределение содержания цинка в образцах, взятых из веток мерилендского дуба на площади в 2 кв. мили, хорошо увязывается с распределением известных минерализованных зон; содержание других металлов увязывается с минерализованными зонами в значительно меньшей степени. Биогеохимическое обследование, основанное на получении средних содержаний цинка по большому количеству анализов растений, имеет существенное значение при поисках скрытой минерализации в районе Трех штатов, особенно на участках, где на поверхности обнажаются известняки формации Бун.

ВВЕДЕНИЕ

Район Трех штатов являлся за последние 20 лет объектом различных попыток применения геофизических и почвенных методов поисков, из которых все оказались мало удовлетворительными [3]. Еще в 1948 г. Дрейер из департамента геологии Канзасского университета высказал предположение о необходимости изучения роли растительности как поискового признака. По его настоянию научно-исследовательский фонд Канзасского универ-

[1] Harbaugh J. W., Biogeochemical investigations in the Tri-State district, *Econ. Geol.*, **45**, No. 6, p. 548—567 (1950).

ситета согласился предпринять такие исследования. Были предприняты исследования в двух направлениях, чтобы выяснить, можно ли использовать измененение в распределении самих растений в качестве поискового признака для находящейся под ними свинцовой и цинковой минерализации и для измерения концентрации цинка и других тяжелых металлов в растениях; кроме того, имелось в виду установить размеры колебания количеств тяжелых металлов в растениях, произрастающих как над зонами минерализации, так и на участках с заведомым отсутствием оруденения.

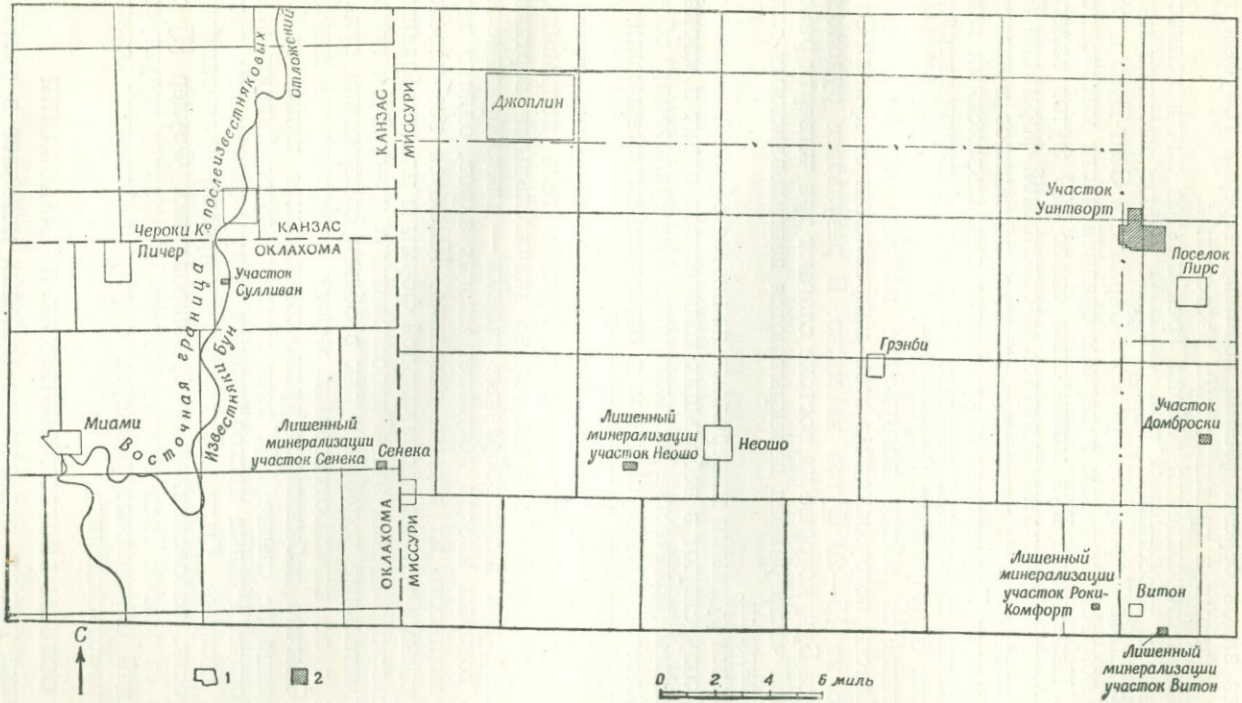
Так как полевые работы 1948 г. дали мало оснований считать, что для поисков можно использовать различия в экологии растений, то все дальнейшие работы были основаны на методе определения следов металлов в растениях. Образцы различных видов растений из разных участков анализировали колориметрически на цинк и медь. Анализы на свинец, никель, олово, серебро и кобальт производили спектрографическим методом.

ГЕОГРАФИЯ И ГЕОЛОГИЯ

Район Трех штатов занимает площадь, охватывающую юго-восточную часть штата Канзас, юго-западную часть штата Миссури и северо-восточную часть штата Оклахома. Биогеохимические исследования проводились в основном в Ньютоне, Бэрри и округе Лоуренс, штат Миссури, и в меньшей мере в округе Чероки, штат Канзас, и округе Оттава, штат Оклахома (фиг. 1).

Миссурийские округа как наиболее залесенные районы с минерализацией, находящейся на небольшой глубине, а также как районы со сравнительно слабым развитием эксплуатационных работ оказались наилучшими объектами для биогеохимического исследования. Количество осадков здесь несколько превышает 1000 *мм* в год [2]. Широта места, где расположен район Трех штатов, делает его зоной с жизненными условиями, близкими к южной зоне США. По особенностям растительности район может быть подразделен на две главные экологические группы: лес Озарк (*the Ozark forest*) и прерия голубых трав (*the bluestem prarie*). Лес Озарк расположен на почвах, образовавшихся при разрушении средней части разреза миссисипских окремненных известняков, называемых обычно известняками Бун, в то время как прерии голубых трав находятся на почвах, образовавшихся как при разрушении известняков Бун, так и при разрушении пенсильванских глинистых сланцев Чероки.

В лесу Озарк преобладает сочетание дуба и гикори, в значительно меньших количествах здесь произрастают другие деревья: американский лавр, можжевельник, два вида вяза, грецкий орех



Фиг. 1. Региональная карта округов Трех штатов, показывающая участки биохимического изучения.

1 — граница поселков и городов; *2* — участки сбора растений.

и один из видов березы (*betula kenaica*). Прерии голубых трав покрыты травами и травянистыми растениями.

Рудные месторождения района Трех штатов почти полностью приурочены к известнякам Бун, которые имеют местные названия известняков Варсоу, Кекук, Рид-Спрингс и Сент-Джо и относятся по возрасту к низам и верхам средней части миссисипской системы. Известняки Бун мощностью около 300 футов залегают под маломощными остатками верхов миссисипской формации Картервилл, состоящей из глинистых сланцев, песчаников и известняков. Формация Картервилл покрывается пенсильванскими глинистыми сланцами Чероки, которые обычно при картировании не отделяются от формации Картервилл.

Наблюдается общее погружение пластов на запад-северо-запад. Пласты погружаются в этом направлении от купола Озарк примерно на 15—20 футов на милю. В результате рудоносные известняки Бун, которые на востоке слагают три четверти района, в западной части района перекрываются пенсильванскими глинистыми сланцами.

Главными рудными минералами являются сфалерит и галенит, которым сопутствуют в небольших количествах пирит и марказит и в меньшем количестве халькопирит. Минерализация обычно сопровождается брекчированием и окремнением вмещающих известняков, местами их доломитизацией.

Известны два типа рудных тел — рудные тела неправильной формы и пластообразные залежи. Рудные тела неправильной формы — удлиненные с относительно значительными вертикальными размерами. Пластообразные залежи — плитообразные тела, площадь которых иногда достигает многих акров, однако вертикальная мощность их весьма невелика. Имеются все переходы между рудными телами неправильной формы и пластообразными. Рудные месторождения очень непостоянны в контурах и показывают значительные колебания как в общем содержании сульфидов, так и во взаимоотношении между содержанием цинка и свинца. Обычно добываются руды, содержащие цинка от 2 до 4% и свинца не свыше 1%, хотя местами руды бывают значительно богаче. Рудные месторождения приурочены к тем частям района, которые были подвергнуты предминерализационной складчатости, расслаиванию и брекчированию. Фоулер [1] считает, что «в районе Трех штатов степень и характер структурных деформаций определяют размеры, форму и богатство каждого рудного месторождения».

ОСНОВЫ БИОГЕОХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Попытка увязать содержание тяжелых металлов в растениях и скрытую минерализацию является по необходимости эмпирической, так как концентрация тяжелых металлов в растениях

частично зависит от состава почвы и литологических особенностей пород, а отклонения в количестве металлов в растениях могут быть результатом геохимических аномалий. Установлены, в частности, следующие возможные причины, вызывающие аномальные концентрации металлов в растениях района Трех штатов:

1) Отложения небольших количеств металлов из минерализованных растворов, поступавших из рудных зон в период минерализации. Эти растворы, таким образом, могли вызвать обогащение металлами вышележащих пород, залегающих над минерализованными зонами. Металлы могли быть заимствованы растениями из пород, разрушавшихся при выветривании.

2) Осаждение малых количеств металлов, которые выщелачивались и переносились вверх из минерализованных зон циркуляцией грунтовых вод, проникавших в рудные месторождения.

3) Непосредственный контакт корней растений с расположенными близко от поверхности зонами минерализации.

4) Местные химические или литологические изменения в породах или почвах, не связанные с минерализацией.

5) Местные изменения при дренировании пород и почвы, которые могли обусловить различный характер выщелачивания или вызвать концентрацию осаждавшихся в почве металлов, не связанных с месторождениями.

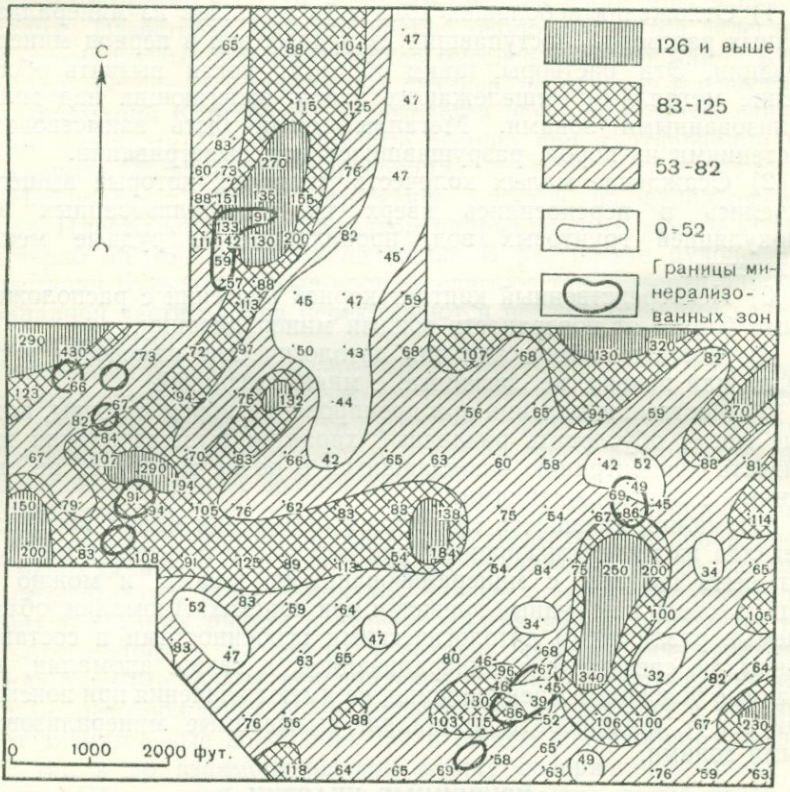
Аномалии, явившиеся следствием отложения малых количеств металла из минерализованных растворов или грунтовых вод, могут быть связаны с минерализованными зонами, и можно их использовать как рудные признаки при поисках. Аномалии, объясняемые различными литологическими особенностями и составом почвы, не связанные с минерализацией, а также аномалии, вызванные условиями дренирования, не имеют значения при поисках; они могут маскировать аномалии, вызываемые минерализованными зонами.

ИЗУЧЕННЫЕ УЧАСТКИ

Каждый участок, выбиравшийся для изучения, должен был удовлетворять следующим условиям: а) наличию достаточных данных, определяющих присутствие или отсутствие минерализации; б) наличию соответствующего естественного и не нарушенного растительного покрова; в) отсутствию или относительно малому количеству источников загрязнения, таких, как, например, отвалы.

Минерализованные участки. Участок Уинтворт, округ Лоуренс, штат Миссури, находится непосредственно на северо-востоке большого рудного поля, которое расположено близ поселка Уинтворт. На участке известны мелкие разбросанные минерализованные

зоны с умеренными содержаниями металлов, залегающих на глубине около 70 футов. Контуры минерализованных зон, построенные по данным разведочного бурения Горной и металлургической компании Игл-Пичер, представлены на фиг. 2—11.

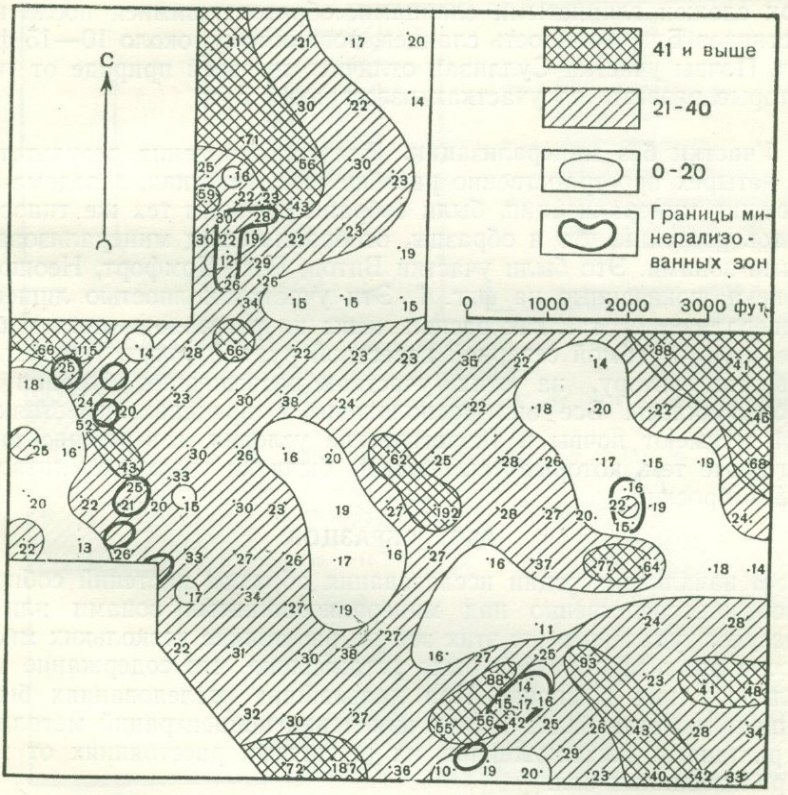


Фиг. 2. Распределение цинка на участке Уинтворт.

Колориметрические анализы золы ветвей *Quercus marilandica*, выраженные в 10^{-3} процента.

Возможно, имеются другие зоны минерализации, присутствие которых остается неизвестным из-за недостаточности разведки. Участок Уинтворт расположен в известняках Бун, которые при выветривании переходят в кремнисто-глинистую красноватую почву. Местность покрыта лесами и полями. Рельеф участка спокойный. На основной площади участка отвалов нет, лишь на его юго-западной окраине имеется несколько небольших отвалов. Ветви мерилендского дуба собирались по сетке, на которую была разбита площадь участка. С участка Домброски, расположенного

в округе Бэрри, штат Миссури, были взяты образцы с деревьев и травянистых растений. Пластообразные рудные залежи с умеренным содержанием металлов залегают здесь на глубине около 90 футов. Здесь развиты известняки Бун, как это характерно для



Фиг. 3. Распределение свинца на участке Уинтворт.

Спектральные анализы золы ветвей *Quercus marilandica*, выраженные в 10^{-3} процента.

всей восточной части района Трех штатов. Незначительных размеров отвалы, расположенные на расстоянии около полумили, являются остатками небольших горных работ, производившихся за много миль, и от них возможно лишь незначительное загрязнение. Рельеф холмистый, и поверхность покрыта полями с группами деревьев.

На участке Сулливан, в округе Оттава, штат Оклахома, над минерализованными зонами были собраны различные степные растения (фиг. 12). На плоской однообразной степи по сетке были

собраны образцы яркоокрашенной *Liatris peynostachya*. Имеющиеся данные указывают на присутствие небольших слабо минерализованных зон, находящихся на глубине около 75 футов. При бóльших данных по буровым скважинам построенные контуры рудных залежей могли бы быть изменены или продолжены. Участок сложен глинистыми сланцами, образовавшимися после известняков Бун. Мощность сланцев, повидимому, около 10—15 футов. Почвы участка Сулливан отличны по своей природе от тех, которые развиты на участках известняков Бун.

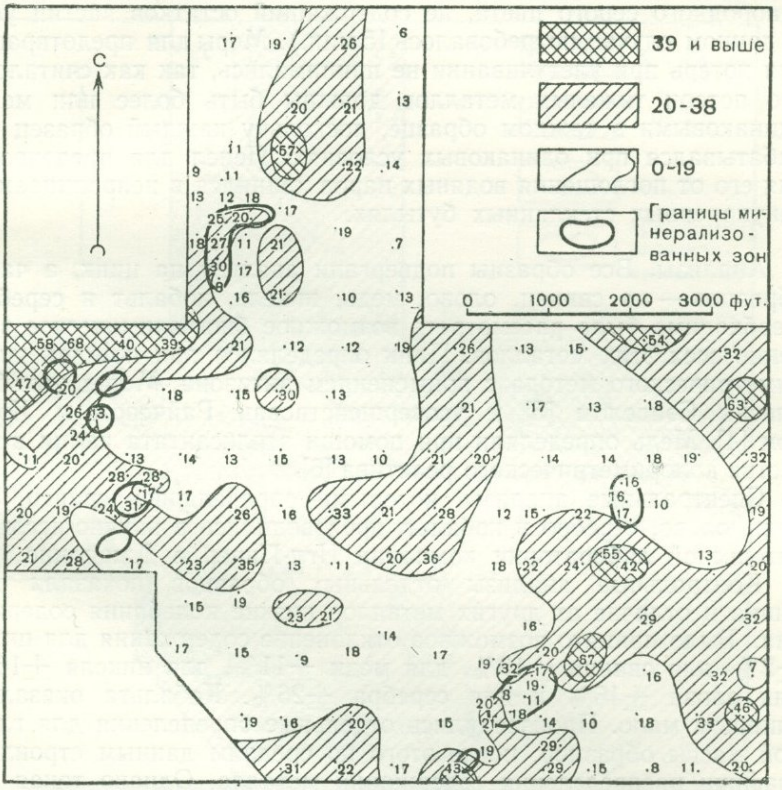
Участки без минерализации. Для сопоставления результатов на четырех пространственно разобщенных участках, заведомо не несущих минерализации, были собраны образцы тех же типов и видов растений, что и образцы, отобранные над минерализованными зонами. Это были участки Витон, Роки-Комфорт, Неошо и Сенека, показанные на фиг. 1. Эти участки полностью лишены минерализации, так как расположены на расстоянии пяти и более миль от самой северной известной рудной точки. Насколько известно автору, на этих участках разведочного бурения не производилось. Все они расположены в пределах известняков Бун и имеют почвы и экологические условия, совершенно аналогичные тем, которые установлены были на участках Уинтворт и Домброски.

СБОР ОБРАЗЦОВ

В начальной стадии исследования образцы растений собирались непосредственно над минерализованными зонами или с участков, удаленных от этих зон на расстояние нескольких миль. После анализа образцов было установлено, что содержание металлов в них различно. При дальнейших исследованиях было решено выявить более тонкие изменения концентраций металлов в растениях, расположенных на различных расстояниях от минерализованных зон.

Применялась система отбора образцов по сетке. Эта система давала возможность выявить как распределение металлов в обычных видах растений в плане, так и соотношение распределения металлов в растениях с подстилающими их минерализованными зонами. Вследствие продуманного отбора образцов, при котором старались избежать возможного загрязнения из разведочных отвалов и других источников, загрязнение свелось к минимуму. Образцы мерилендского дуба на участке Уинтворт собирали на расстоянии $^1/_8$ мили друг от друга; промежутки между ними были застрахованы от загрязнения и достаточно благонадежны. Расстояние для участков лесов, полей и кустарников принималось неизменным. На участке Сулливан образцы яркой травы с голубыми цветками *Laitris peynostachya* были взяты с интервалом

около 200 футов. Образцы срезали садовыми ножницами. Собирали лишь чистые верхние части степных растений, которые срезали на расстоянии не менее фута над землей, что, повидимому, предотвращало их от загрязнения частицами почвы. В образцах



Фиг. 4. Распределение меди на участке Уинтворт.

Колориметрические анализы золы ветвей *Quercus morilondica*, выраженные в 10^{-3} процента.

деревьев листья и прутики срезали с различных веток. Чтобы иметь наиболее представительные образцы, последние обычно срезались около каждой точки с нескольких деревьев одного и того же вида. Собирать образцы с деревьев различного возраста и размеров не представлялось возможным. Срезаемые ветви обладали стандартным размером — около 6 *см* в диаметре. Отбираемые образцы весом около одного фунта помещали в сетчатые мешочки, которые заворачивали в бумажные мешочки для предохранения от пыли при транспортировке.

После высушивания на воздухе в течение месяца или более образцы измельчали в ступе и растолченный материал хранился в картонных коробках до сожжения. Сожжение производили в фарфоровых чашках при подогревании на слабом красном пламени бунзеновской горелки до тех пор, пока не получался пепел однородного серого цвета, не содержащий остатков частиц угля (в данном случае потребовалось 15 мин.). Меры для предотвращения потерь при улетучивании не принимались, так как считалось, что потери тяжелых металлов должны быть более или менее одинаковыми в каждом образце, поскольку каждый образец обрабатывался при одинаковых условиях. Пепел для предохранения его от поглощения водяных паров хранился в непроницаемых закупоренных стеклянных бутылях.

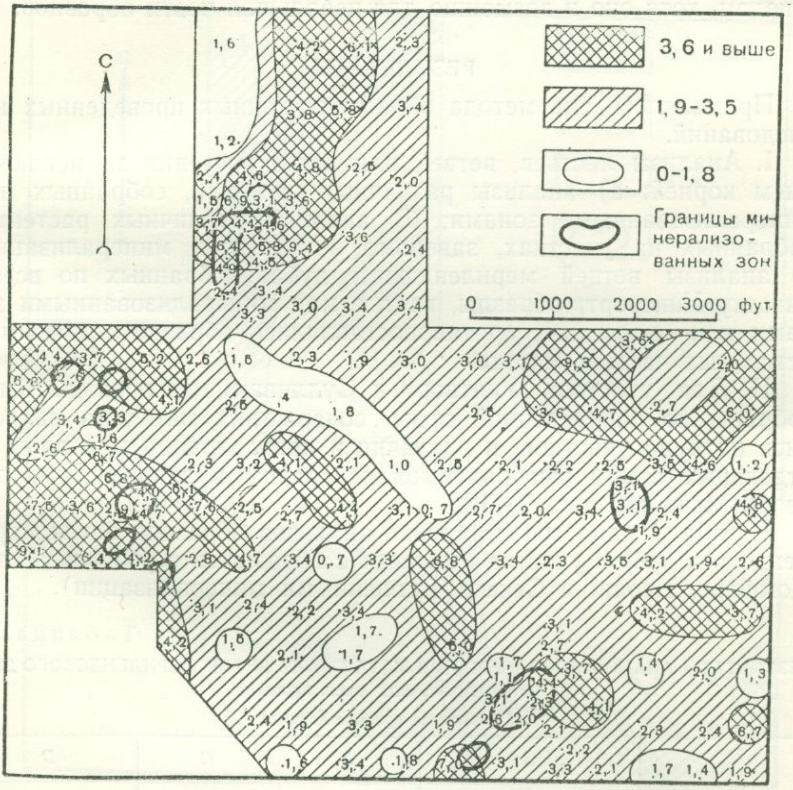
Анализы. Все образцы подвергали анализу на цинк, а часть образцов — на свинец, олово, медь, никель, кобальт и серебро. Необходимо было рассмотреть возможное биогеохимическое значение всех этих металлов. Цинк определялся при помощи колориметрического метода с применением дитизона. Метод этот был описан Сэнделом [5] и усовершенствован Райченом и Лэкином [4]. Медь определяли при помощи этилксантата калия в качестве колориметрического реактива [6].

Спектральные анализы, которыми определялись свинец, никель, олово, серебро и кобальт, производились в научно-исследовательской лаборатории компании Игл-Пичер в Джоплине.

Контрольные анализы отдельных образцов показали для цинка в отличие от других металлов низкие колебания содержания. Было принято возможное отклонение содержания для цинка $\pm 2\%$, для свинца $\pm 10\%$, для меди $\pm 11\%$, для никеля $\pm 16\%$, для олова $\pm 16\%$ и для серебра $\pm 26\%$. Кобальта оказалось слишком мало. Производились отдельные определения для главной массы образцов; после этого по средним данным строились графики распределения содержаний металла. Однако такая интерпретация анализов не исключает свойственных аналитическому методу ошибок, хотя и основывается на средних цифрах, выведенных из многих анализов. Концентрации металлов выражались в процентах от веса золы.

Загрязнения. При изучении действия пыли как загрязняющего агента было установлено, что образцы, сильно покрытые пылью, показали значительно более высокое содержание цинка и свинца; однако в большинстве случаев образцы при незначительном запылении показали лишь малое изменение содержания свинца и цинка; следовательно, таким запылением вполне можно пренебречь. Обычно отбор образцов производили в период частых дождей, которые смывали большую часть пыли с растений,

Образцы, за исключением тех, которые собирали специально для проверки влияния пыли, были совершенно чисты. Поэтому загрязняющее влияние малых количеств пыли в расчет не принималось. Растения, произрастающие около края отвалов, обычно содержали ненормально повышенные количества цинка. Тем не



Фиг. 5. Отношение цинка к свинцу на участке Уинтворт.

Анализы золы ветвей *Quercus marilandica*;

$$\text{отношение} = \frac{\text{содержание цинка}}{\text{содержание свинца}}.$$

менее нужно отметить, что образец мерилендского дуба, взятый в юго-западной части участка Уинтворт, на расстоянии около 500 футов от группы небольших отвалов, не показал большего содержания цинка или каких-либо других металлов, чем образцы растений, взятые из других частей участка Уинтворт. Точно так же степные растения участка Сулливан, которые находились на расстоянии мили от многих больших отвалов, содержали столько же цинка, как и образцы степных растений, собранных на участках

Домброски и Уинтворт, где меньшие по размеру отвалы располагались лишь на окраинах. При опробовании старались избегать отбора образцов около отвалов породы, участков бурения скважин и других возможных источников загрязнения. Поэтому загрязнение, по мнению автора, может не приниматься во внимание в целом, хотя оно и возможно для небольшой части образцов.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Применялось два метода обработки данных проведенных исследований.

I. Анализы листьев, ветвей или всего растения за исключением корней: а) анализы различных растений, собранных над минерализованными зонами; б) анализы различных растений, собранных на участках, заведомо не несущих минерализации; в) анализы ветвей мерилендского дуба, собранных по всему участку Уинтворт; образцы, взятые над минерализованными зонами или около них, противопоставлялись образцам, взятым с остальных частей участка.

II. Для участков Уинтворт и Сулливан, где образцы были собраны по определенной сетке, содержания металлов наносились на план участков, и различия в концентрации металлов по отдельным зонам заштриховывались разными знаками, как это изображено на фиг. 2—12.

В табл. 1 дано сопоставление анализов образцов веток мерилендского дуба с участка Уинтворт с образцами с участков Роки-Комфорт, Неошо и Сенека (лишенными минерализации).

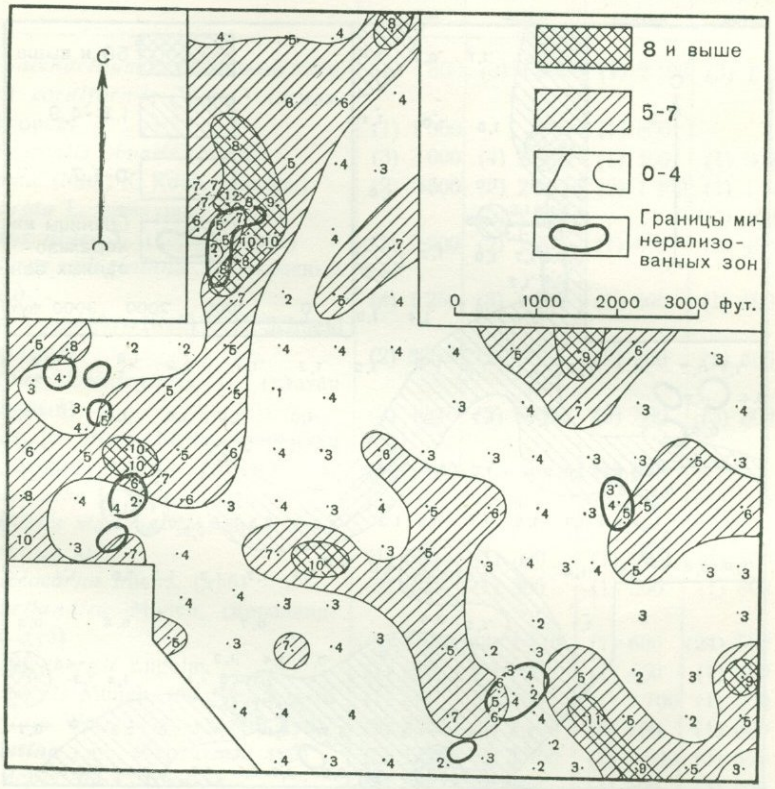
Таблица 1

РЕЗУЛЬТАТЫ АНАЛИЗОВ СОДЕРЖАНИЯ МЕТАЛЛА ИЗ ВЕТОК МЕРИЛЕНДСКОГО ДУБА
(в десятитысячных долях процента)

Приводятся средние данные

Металлы	*A*	*B*	*C*	*D*
	56 образцов из изученной минерализованной зоны, участок Уинтворт (краевая часть зоны и над ней, ширина 300 футов)	101 образец с остальных частей участка Уинтворт	157 образцов с участка Уинтворт	23 образца с участков Роки-Комфорт, Неошо и Сенека (лишенных минерализации)
Цинк	1 100	850	940	660
Медь	220	210	210	220
Свинец	310	340	330	340
Олово	18	17	17	16
Никель	45	37	40	45
Кобальт	8	8	8	9
Серебро	1,8	1,8	1,8	2,5

Из семи металлов, приведенных в табл. 1, только в содержании цинка обнаруживается заметное отклонение. Средние содержания цинка из образцов, собранных над минерализованными зонами или на границах минерализованных зон (группа *A*),



Фиг. 6. Отношение цинка к меди на участке Уинтворт.

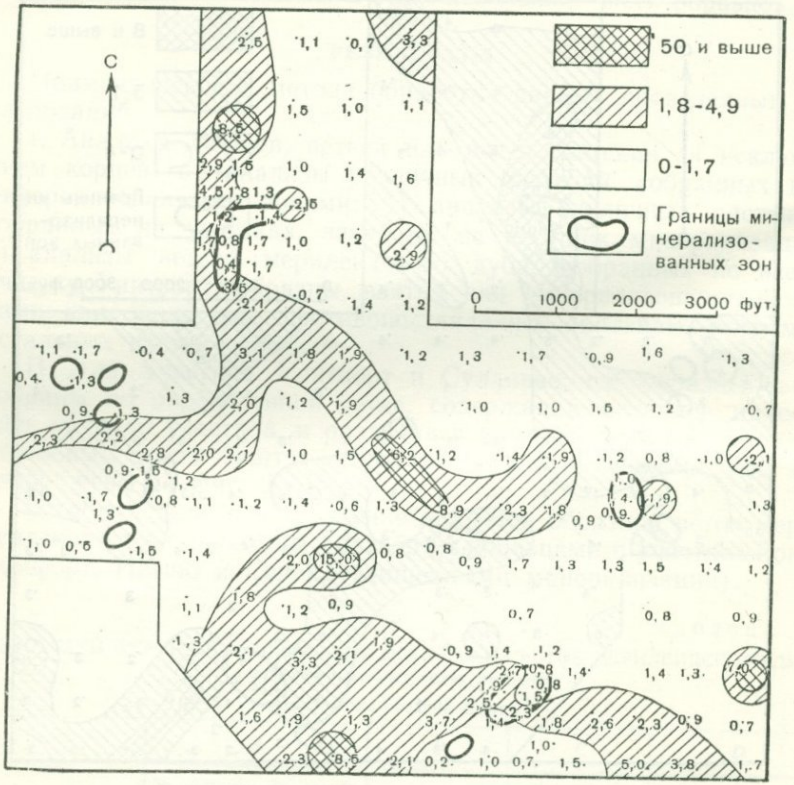
Анализы золы ветвей *Quercus marilandica*;

$$\text{отношение} = \frac{\text{содержание цинка}}{\text{содержание меди}}.$$

отличаются от средних величин содержания в других группах следующим образом: среднее содержание цинка в образцах группы *A* на 29% больше среднего содержания в образцах, собранных в других местах того же участка (группа *B*), и на 67% больше среднего содержания на участках, заведомо лишенных минерализации (группа *D*). Средние содержания цинка в образцах, собранных во всех частях участка Уинтворт (группа *C*),

примерно на 42% больше среднего содержания цинка в образцах группы *D*.

Все эти данные указывают на очевидную зависимость между содержаниями цинка в мерилендском дубе и расстоянием от минерализованных зон.



Фиг. 7. Отношение свинца к меди на участке Уинтворт.

Анализы золы ветвей *Quercus marilandica*;

$$\text{отношение} = \frac{\text{содержание свинца}}{\text{содержание меди}}.$$

Было показано, что при этом загрязнение пылью можно не принимать в расчет, так как при осторожном выборе мест отбора образцов загрязнений, обусловленных близостью отвалов и другими причинами, удавалось избегать.

Очевидно, что распределение цинка отражает природные условия и что высокие средние содержания цинка в ветвях мерилендского дуба около минерализованных зон являются, повидимому,

Таблица 2

РЕЗУЛЬТАТЫ АНАЛИЗОВ СОДЕРЖАНИЯ ЦИНКА В РАЗЛИЧНЫХ ВИДАХ ДЕРЕВЬЕВ

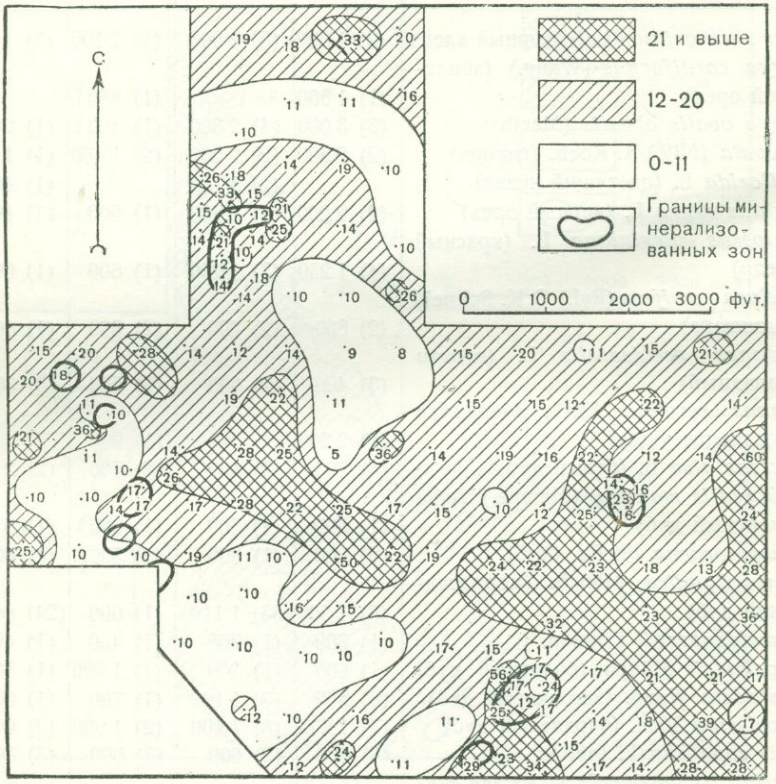
(в десятитысячных долях процента)

В скобках указано количество анализировавшихся образцов

Растения	Зоны минерализации		Участки, лишенные минерализации	
	листья	ветви	листья	ветви
Acer saccharinum L. (сахарный клен)	(2) 1 600	(3) 1 900	(1) 2 100	(3) 1 400
Carya cordiformis (Wang.) (земляной орех)	(1) 1 800		(1) 850	
Carya ovalis obvalis (Marsh)	(3) 3 000	(4) 2 300	(1) 400	(1) 900
C. ovata (Mill.) K. Koch. (гикори)	(2) 2 800	(2) 2 200	(2) 1 400	(1) 1 800
C. florida L. (цветущий кизил)		(2) 1 700		(1) 400
Juglans nigra L. (черный орех)	(2) 2 200	(2) 1 200	(1) 600	(1) 400
Juniperus virginiana L. (красный кедр)	(4) 1 250	(3) 1 250	(1) 600	(1) 600
Maclura pomifera (Raf.) C. K. Schneid (маклюра)	(2) 800	(2) 800	(2) 800	(1) 600
Platanus occidentalis L. (платан западный)	(3) 400	(2) 600	(3) 500	(3) 300
Prunus serotina Ehrh. (черемуха позднецветущая)	(1) 2 200		(1) 900	
Quercus alba L. (белый дуб)	(4) 500	(3) 400	(2) 500	(2) 2 800
Q. borealis maxima (Marshe.) Ashe (красный дуб)	(1) 500	(1) 500	(1) 900	(1) 350
Q. macrocarna Michx. (дуб)	(2) 500	(1) 300	(1) 500	(1) 800
Q. marilandica Münch. (мериленд-ский дуб)	(5) 1 500	(63) 1 110	(1) 600	(24) 660
Q. muhlenbergii Engelm.	(1) 800	(1) 700	(1) 450	(1) 400
Q. palustris Münch. (болотный дуб)	(1) 600	(1) 300	(1) 1 700	(1) 500
Q. stellata Wang. (звездчатый дуб)	(6) 850	(3) 1 100	(1) 700	(1) 600
Q. velutina Lam. (бархатный дуб)	(5) 1 200	(3) 1 400	(2) 1 000	(3) 600
Rhus copallina L. (сумах)	(5) 600	(2) 600	(3) 600	(3) 800
Robinia pseudoacacia L. (белая акация ложная)	(1) 500		(3) 1 050	
Sassafras albidum (Nutt.) (сассафрас)	(3) 850	(3) 850	(3) 1 050	(3) 1 100
Ulmus alata Michx (крыльчатый вяз)		(1) 800		(2) 500
U. americana L. (американский вяз)	(4) 1 000	(3) 800	(3) 1 250	(4) 800
U. fulva Michx	(1) 600	(1) 400	(1) 500	(2) 400
Среднее содержание цинка в десятитысячных долях процента к весу золы	1 190	1 000	860	800

обычными при наличии на глубине значительных количеств цинка.

В табл. 2 анализы цинка подразделяются на анализы листьев и ветвей различных видов деревьев. Образцы, собранные над минерализованными зонами или в непосредственной близости от



Фиг. 8. Распределение серебра на участке Уинтворт.

Спектральные анализы золы ветвей *Quercus marilandica*, выраженные в 10^{-5} процента.

них, противопоставлялись образцам, собранным на участках, лишенных минерализации. Растения, собранные над минерализованными зонами или около них, взяты с участков Уинтворт и Домброски. Образцы участков, лишенных минерализации, взяты на участках Витон, Неошо, Роки-Комфорт и Сенека.

Согласно табл. 2, средние содержания цинка во всех видах деревьев на 28% больше для листьев и на 25% больше для ветвей в образцах, собранных над минерализованными зонами, чем

в образцах, собранных на участках, заведомо лишенных минерализации. Наиболее высокие концентрации над минерализованными зонами указывают на присутствие минерализации.

Отдельные виды растений, приведенные в табл. 2, показывают широкие изменения в содержаниях цинка в листьях и ветках как в образцах из минерализованных участков, так и с участков, лишенных минерализации. Например, *Juniperus virginiana* (красный кедр) показывает 1,25% и для хвои и для ветвей в образцах, собранных над минерализованными зонами, и среднее содержание 0,06% как для хвои, так и для ветвей в образцах, собранных на участках, лишенных минерализации. С другой стороны, *Quercus alba* (белый дуб) содержит в среднем 0,05% в листьях образцов с участков над минерализованными зонами и также 0,05% в листьях образцов с участков, лишенных минерализации. В то же время ветви образцов, собранных около зон минерализации, содержат в среднем 0,04%, в то время как в районах, лишенных минерализации, содержание цинка в среднем 0,28%.

Очевидно, что отдельные образцы листьев или ветвей могут иметь значительные колебания в содержании цинка. Поэтому заключение об общем содержании цинка всегда должно основываться на среднем, выведенном из многих образцов.

Согласно табл. 3, средние содержания цинка для всех родов трав и травянистых растений, собранных над минерализованными зонами, на 30% выше среднего содержания цинка во всех образцах из различных участков, лишенных минерализации. Здесь снова устанавливается прямая зависимость между содержанием цинка в этих растениях и наличием зон цинковой минерализации.

Представленные на таблице данные анализов содержаний цинка в травах и травянистых растениях, собранных над минерализованными участками, противопоставляются анализам, полученным для растений с участков, лишенных минерализации. Взятые образцы состояли из целых растений, исключая корни и примыкающую к ним нижнюю часть стебля. Образцы над минерализованными зонами были собраны на участках Уинтворт, Домброски и Сулливан. Образцы из районов, лишенных минерализации, — с участков Сенека и Неошо. Распределение цинка, изображенное на фиг. 2, представлено в виде плана, составленного на основании анализов образцов ветвей мериландского дуба, собранных на участке Уинтворт. Оно незначительно отклоняется от контуров известных минерализованных зон. «Пики» в распределении цинка частично совпадают с известными минерализованными зонами. Некоторые отклонения, возможно, связаны с неточностью оконтуривания минерализованных зон по данным бурения. Можно предположить, что на площади имеются невскрытые зоны минерализации. Если бы автор

Таблица 3

РЕЗУЛЬТАТЫ АНАЛИЗОВ СОДЕРЖАНИЯ ЦИНКА В ТРАВАХ И ТРАВЯНИСТЫХ РАСТЕНИЯХ

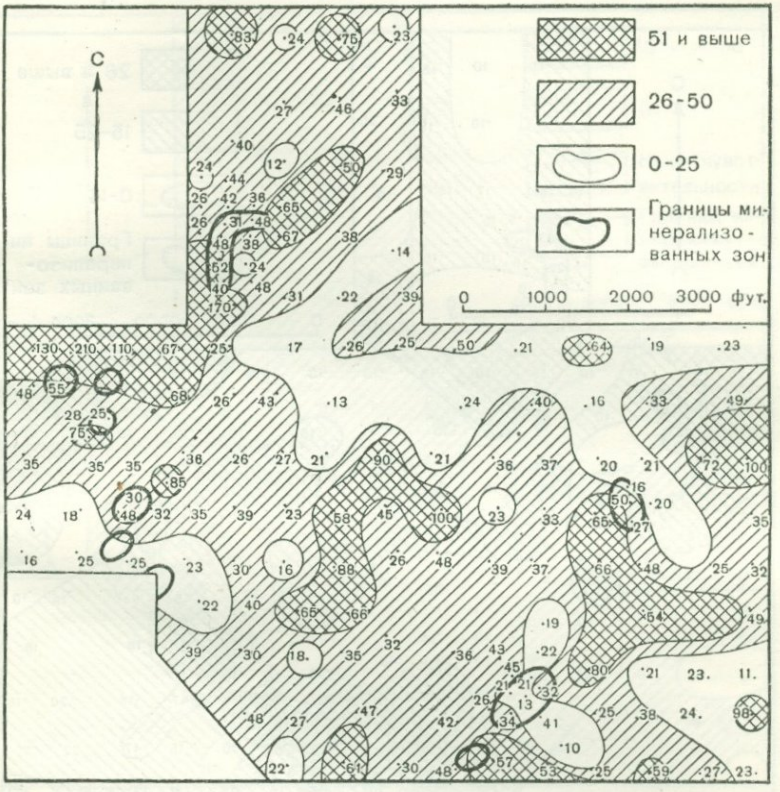
(в десятитысячных долях процента)

В скобках указано количество анализированных образцов

Растения	Минерализованные зоны	Участки, лишенные минерализации
Ambrosia coronopifolia T. & G. (амброзия)	(1) 1 800	(3) 1 400
A. elatior L. (амброзия)	(1) 1 700	(1) 1 800
A. trifida L. (гигантская амброзия)	(1) 5 000	(3) 1 500
Andropogon furcatus Muhl. (большой бородач)	(3) 700	(2) 500
A. scoparius Michx. (малый бородач)	(2) 500	(1) 450
Apocynum sibiricum Jacq. (кужура)	(1) 1 000	(1) 450
Gnaphalium obtusifolium L. (сушеница)	(2) 2 500	(1) 1 500
Helianthus mollis Lam. (подсолнечник)	(2) 2 100	(1) 800
Liatris aspera	(2) 2 200	(1) 800
Desmodium sessilifolium (Torr.) T. & G.	(2) 1 000	(1) 1 200
Phytolacca decandra L. (лаконосец)	(1) 600	(1) 2 200
Salvia pitcheri Torr.	(1) 1 000	(1) 1 500
Sorghastrum nutans (L.) Nash. (индийская трава)	(2) 800	(1) 600
Symphoricarpos orbiculatus Moench. (ягода снежная)	(4) 1 000	(4) 900
Tridens flavus	(3) 1 200	(2) 2 100
Vernonia interior Small. (железная трава)	(2) 1 200	(2) 1 100
Среднее содержание цинка в десятитысячных долях процента к весу золы по всем образцам	1 520	1 170

располагал более полными данными бурения, контуры минерализованных участков могли бы быть изменены или расширены. Некоторые из «пиков», нанесенные на план на основании данных анализов растений, могут, таким образом, в действительности находиться частично или полностью над не вскрытыми еще зонами минерализации. Кроме того, если бы распределение цинка рассматривалось не только в тех образцах, которые собраны непосредственно над минерализованной зоной, но также и в образцах, взятых на протяжении 300 футов в сторону от проекции минерализованной зоны на поверхность, то не было бы сомнения в том, что имеется тесная зависимость между содержанием цинка в растениях и скрытой минерализацией. В табл. 1 показано, что средние содержания цинка во всех образцах, взятых над минерализованными зонами или с окраин минерализованных зон,

примерно на 29% выше, чем среднее содержание для всех образцов участка Уинтворт. Таким образом, статистическое соотношение оказывается до некоторой степени более наглядным, чем графическое.



Фиг. 9. Распределение никеля на участке Уинтворт.

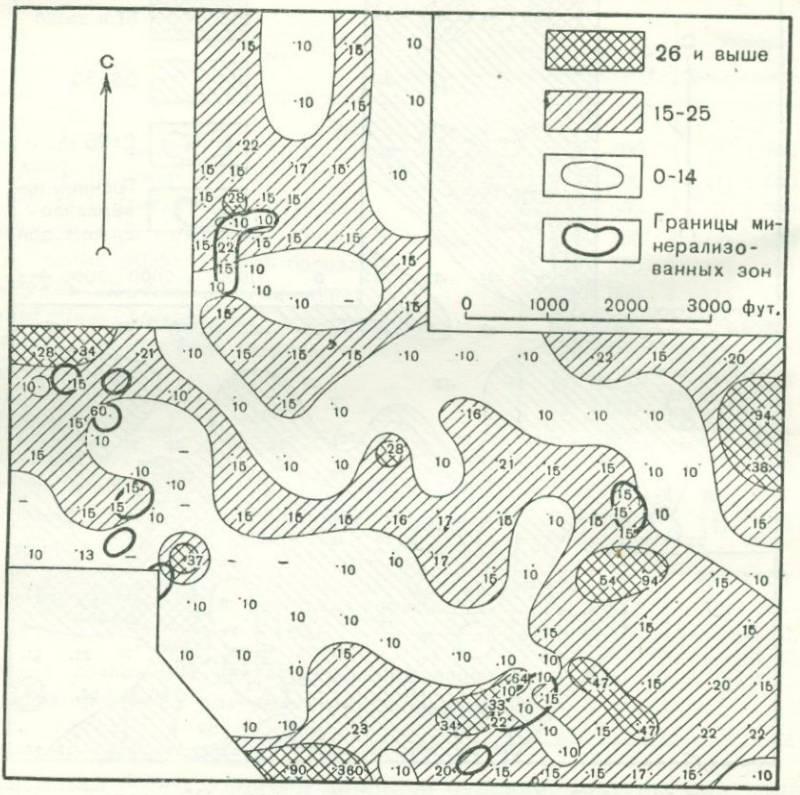
Спектральные анализы золы ветвей *Quercus marilandica*, выраженные в 10^{-4} процента.

Дренаж и рельеф не имели влияния на распределение цинка в образцах растений. Загрязнение от небольших отвалов, расположенных в юго-западной части участка, можно не принимать в расчет или, во всяком случае, считать его несущественным; для образцов, собранных непосредственно около отвалов, содержание цинка в целом не является более высоким, чем повсюду в остальных частях участка.

В заключение можно сказать, что в деталях план распределения цинка, показанного на фиг. 2, не совпадает полностью с контурами известной минерализации. Если бы контуры

минерализации были определены точнее, соотношения эти были бы, вероятно, значительно лучшими.

Как показано на фиг. 3, распределение свинца случайно и, повидимому, определяется не по признакам поверхностной минерализации, а по иным данным. Наблюдается определенная



Фиг. 10. Распределение олова на участке Уинтворт.

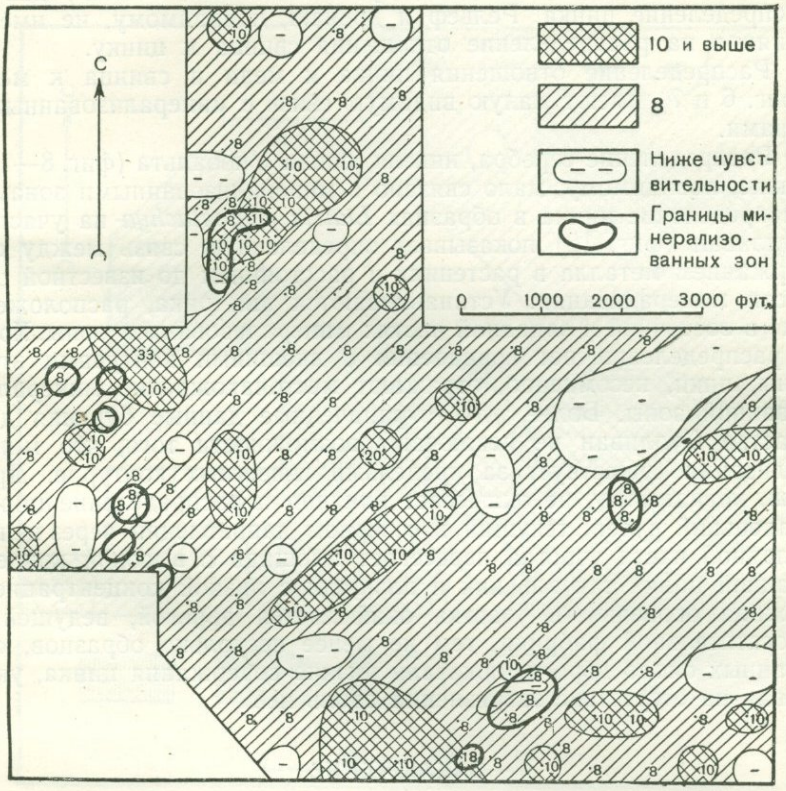
Спектральные анализы золы ветвей *Quercus marilandica*, выраженные в 10^{-4} процента; черточка — содержание олова ниже пределов чувствительности.

тенденция в характере распределения свинца на изученной площади, которая частично сходна с характером распределения цинка, олова и других металлов.

Дренаж и рельеф, повидимому, не играли определяющей роли в распределении свинца в образцах. Загрязнение из отвалов, расположенных непосредственно в южной части участка Уинтворт, повидимому, можно не принимать во внимание, поскольку, например, в образцах, собранных около отвалов, уста-

новлены относительно низкие концентрации свинца. Продемонстрированное распределение свинца, очевидно, не дает надежды использовать его в качестве поискового признака.

Судя по фиг. 4, распределение меди более связанно с существующей минерализацией. Установленные пики содержаний



Фиг. 11. Распределение кобальта на участке Уинтворт.

Спектральные анализы золы ветвей *Quercus marilandica*, выраженные в 10^{-4} процента.

меди расположены в тех же местах, что и пики содержаний цинка, свинца, никеля и олова; это приводит к заключению о том, что факторы, влияющие на распределение в растениях одного металла, в то же самое время оказывают сходное влияние на другие металлы. Повторяем, что рельеф и дренаж, повидимому, не оказывают влияния, а результаты не искажены загрязнениями.

Распределение отношения цинка к свинцу (фиг. 5) обнаруживает некоторую зависимость от известной минерализации.

Установлен большой неправильной формы участок с высоким значением отношения цинка к свинцу, расположенный около западной группы минерализованных зон, и неправильный пик, покрывающий северные минерализованные зоны и простирающийся на край участка Уинтворт. Эти пики оказываются в такой же степени связанными с минерализованными зонами, как и распределение цинка. Рельеф и дренаж, повидимому, не имели влияния на распределение отношения свинца к цинку.

Распределение отношения цинка к меди и свинца к меди (фиг. 6 и 7) имеют малую видимую связь с минерализованными зонами.

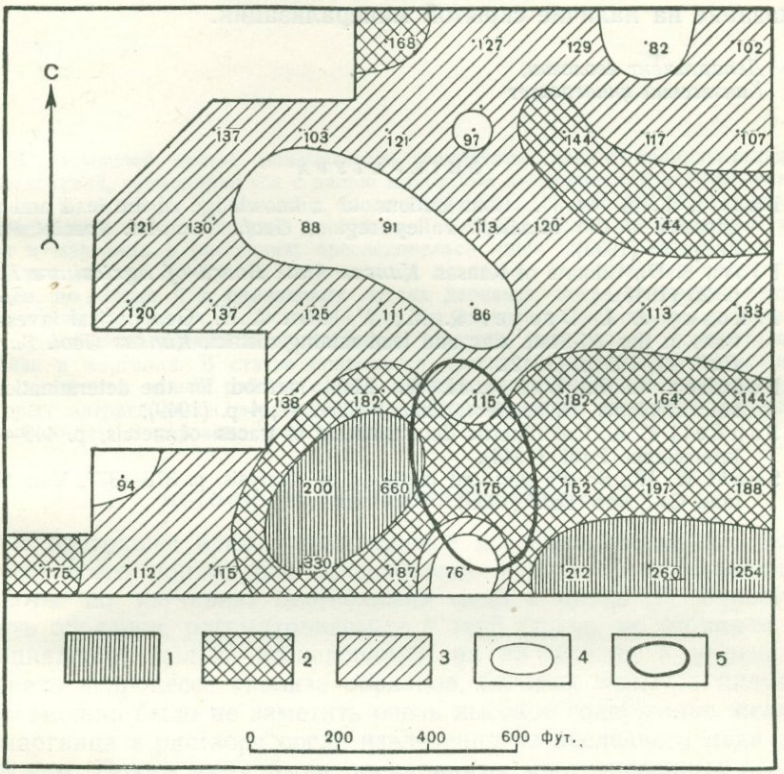
Распределение серебра, никеля, олова и кобальта (фиг. 8—11) также, повидимому, мало связано с минерализованными зонами. Распределение цинка в образцах *Liatris pcinostachya* на участке Сулливан (фиг. 12) показывает определенную связь между содержанием металла в растениях и расстоянием до известной области минерализации. Устанавливаются два пика, расположенные в восточной и западной частях минерализованной зоны. Хотя в распределении нет совпадения с внешними контурами этой зоны, пики, несомненно, отражают местонахождение минерализованной зоны. Более того, ограниченные данные бурения для участка Сулливан не исключают возможности того, что минерализация существует за пределами известных контуров. Дренаж, повидимому, не оказывает влияния на распределение цинка. Маленький ручей, текущий в северном направлении через центр западной части участка пересекает площади с высокой концентрацией цинка так же, как и площади с низкой концентрацией. Южная оконечность участка окаймляется дорогой, ведущей с обогатительной фабрики, тем не менее несколько образцов, собранных около дороги; показали низкие содержания цинка, указывая на отсутствие загрязнений вдоль нее.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучение, проведенное в районе Трех штатов, показало, что в этом районе существуют биогеохимические аномалии, о чем можно судить по анализам большого числа образцов растений. Среднее содержание цинка в растениях, находящихся над минерализованными зонами или около близповерхностных минерализованных зон (расположенных на глубине менее 100 футов), является высоким. При отборе образцов растений были приняты меры против загрязнения, и очевидно, что загрязнение пылью или чем-нибудь другим не повлияло на результаты анализов. Поэтому, вероятно, средние содержания металла, установленные в большом количестве образцов, зависят от реальных природных условий. Очевидной причиной содержания больших количеств

цинка в растениях является наличие минерализованных зон на глубине или их близость.

Анализы различных трав и травянистых растений, так же как и анализы листьев и ветвей деревьев, показывают, что во всех растениях наблюдаются значительные колебания в содержаниях



Фиг. 12. Распределение цинка на участке Сулливан.

Колориметрические анализы золы *Liatris pycnostahia*, выраженные в 10^{-3} процента.

1 – 200 и выше; *2* – 141—199; *3*—100—140; *4* — 0—99; *5* – Границы минерализованных зон.

металла. Возможно, что при биогеохимических исследованиях этого района следует учитывать количество и широту распространения отдельных видов растений, определяющих их выбор в качестве объектов испытания. Для этих целей, повидимому, могут оказаться пригодными как листья, так и ветви, хотя содержание цинка в первых несколько выше. Единообразие размеров и возраста в образцах растений является обязательным, хотя, вероятно, и не основным требованием. Таким обра-

зом, биогеохимический метод имеет перспективы в качестве вспомогательного метода при поисках в районе Трех штатов, особенно на участках распространения известняков Бун. Во всех случаях заключения об аномальных содержаниях цинка должны основываться на анализах большого количества образцов, предпочтительно из обычного вида растений. Такая аномалия может дать указание на наличие скрытой минерализации.

Департамент геологии,
Канзасский университет

ЛИТЕРАТУРА

1. Bastin E. S. et al., Contributions to a knowledge of the lead and zinc deposits of the Missisipi Valley region, *Geol. Soc. Am. Special Paper 24*, p. 55 (1939).
2. Flora S. D., Climate of Kansas, *Kansas State Board of Agriculture Rept.*, p. 26 (1948).
3. Jakosky J. J., Dreyer R. M., Wilson C. H., Geophysical investigations in the Tri-State zinc and lead mining district, *Kansas Geol. Survey Bull. 44*, 151 p. (1942).
4. Reichen L. E., Lakin H. W., Field method for the determination of zinc in plants, *U. S. Geol. Survey Circ. 41*, 4 p. (1949).
5. Sandell E. B., Colorimetric determination of traces of metals, p. 449—460, Interscience Publ. (1944).
6. Scott W. W., Scott's standard methods of analysis, p. 376—377, Van Nostrand Co., New York (1939).

Г. В. УОРРЕН, Р. Е. ДЕЛАВОЛЬТ и Р. И. ИРИШ

ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ БИОГЕОХИМИИ ЖЕЛЕЗА И МАРГАНЦА [1]

В настоящей статье описываются результаты наших предварительных исследований, проводившихся с целью выяснения возможностей использования железа и марганца в качестве биогеохимических указателей при поисках. Исследования не претендуют на решение всей проблемы распределения железа и марганца в растениях; преследовалась лишь цель показать, что количества железа и марганца изменяются не только в различных частях деревьев, но также и в одинаковых частях деревьев, когда последние растут в различных условиях. Естественно, что мы интересовались такими районами, где под почвой установлены необычно высокие или низкие концентрации железа и марганца. В статье приводится краткое заключение о возможных сопоставлениях нашей работы с уже высказанными близкими гипотезами, в которых затрагивались вопросы связи между внешней средой и содержаниями железа и марганца в растениях.

ИСТОРИЯ И ОБОСНОВАНИЕ МЕТОДА

В настоящее время предпринятое исследование может быть лучше всего понято как продолжение нашей предшествующей работы по изучению биогеохимии меди и цинка [7]. Большую часть образцов, рассматриваемых в этой статье, не собирали со специальной целью исследования их на железо и марганец. Однако в процессе анализа образцов, богатых медью и цинком, невозможно было не заметить очень высокое содержание железа и марганца в растворе после извлечения из последнего меди дитизоном. Позже нами были предприняты многочисленные исследования с целью решения проблемы присутствия железа и марганца в растениях. Эта статья, таким образом, была завершена при помощи данных, собранных в течение последних 5 лет при работе над другой темой. Необходимо отметить, что хотя в литературе имеется много данных о содержании железа и марганца в растениях, большая часть этих данных была получена для нужд агротехники. Поэтому мало известно о содержании железа и марганца в дикорастущих растениях. Натуралист с трудом может указать деревья и иные растения, накапливающие аномальные количества продуктов обмена веществ и способные

[1] Warren H. V., Delavault R. E., Irish R. I., Preliminary studies on the biogeochemistry of iron and manganese, *Econ. Geol.*, **47**, No. 2, p. 131—145 (1952).

существовать в тех же самых районах, но без помощи человека. Можно утверждать, что, как правило, объектом агрохимии служили главным образом те виды растений, искусственное выращивание которых в данной местности было затруднительно. Понятно, что при этом дикорастущие растения обычно не исследовались.

В результате изучения зависимости между содержанием меди и цинка в деревьях и природой или минерализованностью подпочвы мы установили, что наблюдаются значительные колебания в содержании этих элементов в различных частях одного и того же растения. Молодые ветви в возрасте до 2 лет оказались лучшим объектом в качестве образцов для анализов, так как они показали устойчивую закономерность в изменении состава в зависимости от изменения типа подпочвы. Поэтому большинство данных в настоящей статье относится к юным ветвям, хотя все же неясно являются ли эти ветви наилучшими объектами для исследований железа и марганца.

Кроме того, наши данные существенно отличаются от данных по провинции Квебек, полученных Гамелином [4] для хвойных и Делормом [2] для лиственных деревьев. Эти исследователи определяли содержание железа и марганца в различных частях небольшого количества деревьев каждого вида; при этом каждый вид выбирали, поскольку это было возможно, из однородных лесонасаждений. Наши исследования, несмотря на то, что они осуществлялись в значительно отличающихся геологических формациях и климатических условиях, содержали более чем достаточное количество определений для построения диаграммы повторяемости или «гистограммы» и были ограничены сравнительно небольшим числом частей растений.

НЕКОТОРЫЕ РАБОЧИЕ ГИПОТЕЗЫ

Многочисленные исследования, опубликованные вслед за первым сообщением М. О. Джонсона, показали, что содержание железа и марганца связано с физиологией растений. Например, считается, что изобилие марганца или почвенные условия, ведущие к этому, обусловливают недостаток железа, ведущий к хлорозу.

Гамелин [4] считает, что железо и марганец в диких растениях появляются в количествах, обратно пропорциональных. В большинстве случаев наши данные позволяют согласиться с наблюдениями Гамелина, однако они не позволяют принять их полностью. Как будет показано ниже, на основании полученных нами результатов можно заключить, что в растениях жарких засушливых районов содержание железа повышается, содержание марганца снижается, в то время как растения, богатые марган-

цем, обычно обнаруживаются в болотистых участках или в районах с большим количеством осадков. Однако эти закономерности хотя и обычны, но не постоянны. Мы убедились также, что там, где оба металла содержатся в высоких концентрациях, один, как это можно было предполагать, должен содержаться в меньших количествах; высокие концентрации железа и марганца в растениях объясняются необычно высокими содержаниями этих элементов в подпочве.

Количество железа и марганца в определенных частях данных видов растений, повидимому, изменяются в значительно более широких пределах, чем это было установлено для содержания цинка и меди. Тем не менее для ограниченных районов диаграммы повторяемости для железа и марганца близки по характеру к таким же диаграммам для меди и цинка и, следовательно, распределение железа и марганца, как это можно заключить, подчиняется определенным правилам, хотя эти правила еще не вполне поняты и, повидимому, достаточно сложны.

Однако маловероятно нахождение таких количеств железа и марганца, которые могли бы считаться обычными и которые мало различаются в группах растительных ассоциаций, находимых совместно. Некоторые виды растений, такие, как *Betulla papirifera* (серебряная береза) и *Picea mariana* (черная ель), могут считаться растениями, богатыми марганцем, но в особых условиях они могут быть обогащены железом; мы установили, что такое же явление наблюдается для *Tsuga heletrophylla* (тсуга).

Хорошо известно, что металлы в деревьях и других растениях присутствуют в неактивной осажденной форме и что большие количества металла, присутствующего в золе, выделены из клеток растений. В таких случаях металлы, если считать доказанным, что улетучивание их при сжигании достаточно мало, могут концентрироваться в золе растений без каких-либо вызывающих возражения сопутствующих явлений.

Нами было проделано несколько сот анализов железа и марганца, показавших, что эти данные не дают возможности сформулировать определенные правила, указывающие, какие количества железа и марганца могут считаться нормальными при различных обстоятельствах. Повидимому, отдельные анализы должны быть объединены диаграммой повторяемости и это, без сомнения, потребует данных нескольких тысяч анализов вместо нескольких сот, которые были необходимы в более простом случае при изучении распределения меди и цинка.

Тем не менее уже возможно для условий, преобладающих на обширных пространствах северного полушария, сознательно изучить данные, полученные для содержания железа и марганца в различных частях некоторых наиболее обычных видов деревьев и иных растений. Нашей окончательной целью является

использовать биогеохимию для поисков железа и марганца и для определения характера пород, скрытых наносами. Нам предстоит еще долгая работа, но мы уже теперь имеем данные для того, чтобы считать, что через несколько лет эта цель может быть достигнута.

МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Марганец

Оказалось, что формальдокситный метод Баха [1] является более чувствительным и более надежным при определении малых количеств, чем классический перманганатный окислительный колориметрический метод.

РЕАКТИВЫ

Раствор формальдоксима. 3 *г* триоксиметилена или эквивалентного количества раствора формальдегида смешивали с 7 *г* солянокислого гидроксиламина и доливали водой до объема 15 *мл*; полученный раствор кипятили до полной прозрачности [3]. Реактив очень устойчив и может сохраняться в течение нескольких месяцев.

Едкий натр. Применяется 10 н. водный раствор.

ХОД АНАЛИЗА

К 5—10 *мл* примерно нейтрального исследуемого раствора, содержащего от 5 до 50 γ ($1\ \gamma = 1 \cdot 10^{-6}$ *г*) добавляют одну каплю формальдоксима и три капли раствора едкого натра. Если исследуемый раствор содержит буферные вещества, необходимо прибавлять большее количество щелочи. Проведению реакции могут мешать повышенные количества гидроокисей металлов в золе растений, и в этом случае их осаждение должно быть предотвращено. Окраска кажется индивидуальной, но в действительности является смешанной с окрасками, обусловленными присутствием комплексов других металлов, особенно железа. Пробирку с пробой выдерживают 2 мин. над кипящей водяной баней, и все окраски, исключая окраски, вызванные марганцем и кобальтом, исчезают. Так как окраска, вызываемая последним, слаба и примесь кобальта в растворе очень невелика, влиянием окраски кобальта можно пренебречь. Практически значительные искажения могут быть вызваны только ионами трехвалентного железа, если его количество превышает 50 γ/*мл*. Такие количества железа отмечались очень редко в образцах, взятых из районов с влажным климатом. Однако, присутствуя в концентрации, большей 50 γ/*мл*, окисное железо может разрушить марганцевый комплекс

во время обработки на водяной бане и это может занизить результаты анализа. Добавление молей гидроксиламина или гидразина для стабилизации марганцевого комплекса не всегда приводит к удовлетворительным результатам; более эффективно предварительное осаждение железа в виде основного ацетата путем подщелачивания тремя каплями едкого натра и нагревания в присутствии ацетата натрия около точки кипения. Для колориметрических определений отбирают пипеткой необходимый объем прозрачного раствора, не содержащего механических примесей. Содержание марганца определяли подбором стандартного раствора. Полученные результаты хорошо согласуются с результатами, полученными при помощи известного персульфатного метода[1]. Стандартные растворы изготовлялись каждый день, хотя они сохраняются лучше стандартных растворов перманганата.

Железо

В присутствии дипиридила и в слабо кислом растворе трехвалентное железо количественно восстанавливается гидроксиламином и образует окрашенный в красный цвет комплекс. Образование этого комплекса тормозится ионами $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$, а потому необходимо обеспечить полноту реакции. Соли железа, осаждающиеся при разведении кислых растворов золы растений, обычно присутствуют в чрезвычайно дисперсном состоянии, и реакция проходит полностью через несколько часов или даже через более длительный промежуток времени.

РЕАКТИВЫ

Раствор дипиридила. 1 *г* дипиридила растворяют в нескольких миллилитрах 0,2 н. соляной кислоты и объем раствора доводят до 1 *л*.

Раствор солянокислого гидроксиламина (20 *г/л*).

Соляная кислота 3 н.

Ацетатный буферный раствор. Смесь 250 *г* кристаллического ацетата натрия и 11 *мл* ледяной уксусной кислоты разбавляли водой до 1 *л*.

ХОД АНАЛИЗА

К нейтральному или слабо кислому раствору, содержащему в объеме нескольких миллилитров от 5 до 70 γ, добавляют несколько капель 3 н. соляной кислоты, 1 *мл* гидроксиламина,

[1] Окисление $Mn^{\cdot\cdot}$ до перманганата. — *Прим. ред.*

1 *мл* дипиридила; раствор перемешивают и прибавляют буферный раствор до появления красной окраски, после чего буферного раствора добавляют еще немного. Раствор отстаивается примерно полчаса. При добавлении небольшого количества буферного раствора цвет изменяться не должен, в противном случае необходимо добавить буферный раствор. После того как цвет становится устойчивым, добавляют буферный раствор, доводя объем пробы до 10 *мл*, и цвет сопоставляют с цветом стандартного раствора. Указанный метод по точности сравним с тиосульфатным методом. Цвет дипиридила является более чувствительным и значительно более устойчивым. Стандартные растворы могут сохраняться неделями и даже более длительно. Содержание в золе растений металлов, могущих повлиять на окраску, чрезвычайно мало.

НЕКОТОРЫЕ ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА БИОГЕОХИМИЮ ЖЕЛЕЗА И МАРГАНЦА

Избирательность различных видов деревьев

В начале нашего исследования мы установили, что различные виды растений, произрастающих на одной и той же почве, могут содержать, как относительно, так и абсолютно, различные количества железа и марганца. Анализы нескольких сот серий образцов и статистическое изучение нескольких видов показали, что эти изменения являются постоянными и что различные виды деревьев имеют различное сродство к железу и марганцу. Сравнительные данные для ряда растений представлены в табл. 1.

Все эти образцы были собраны в течение лета 1949 г. в Британской Колумбии в районе Парк-Твидсмуир. Для опытов брали верхушки вечнозеленых растений и молодые стебли растений, меняющих листву и распространенных по всему району.

В каждой серии были приняты те же условия при сборе всех проб из аналогичных частей растений, чтобы выявить влияние окружающей обстановки; во многих случаях собирали серии проб ветвей нескольких смешанных видов.

Результаты анализа, приведенные в таблицах, выражаются в десятитысячных долях процента к весу высушенного растительного материала. Во многих случаях данные округляли и результаты сводили к 5 или 10. Изучая табл. 1, можно установить, что при аналогичных условиях тсуга западная содержит наибольшее количество марганца, а черный тополь — наименьшее; другие виды содержат промежуточные количества. Таким же образом при сходных условиях ольха дает содержание железа в два раза больше, чем сопутствующие растения.

Таблица 1

КОЛЕБАНИЯ В СОДЕРЖАНИИ ЖЕЛЕЗА И МАРГАНЦА У РАЗЛИЧНЫХ ВИДОВ ДЕРЕВЬЕВ, РАСТУЩИХ В ТЕСНОЙ АССОЦИАЦИИ
(в десятитысячных долях процента)

Номер серии	*Abies lasiocarpa* (пихта субальпийская)			*Tsuga heterophylla* (тсуга западная)			*Picea glauca* (ель белая)			*Pinus contorta* (сосна стелющаяся)			*Populus trichocarpa* (тополь черный)			*Alnus sinuata* (ольха зеленая)		
	Fe	Mn	Fe:Mn	Fe	Mn	Fe:Mn	Fe	Mn	Fe:Mn	Fe	Mn	Fe:Mn	Fe	Mn	Fe:Mn	Fe	Mn	Fe:Mn
26.49	20	175	0,15				20	250	0,08	25	300	0,08	15	20	0,75	45	65	0,69
27.49	15	160	0,09				10	60	0,17	15	250	0,06	25	30	0,83	25	75	0,30
29.49	15	150	0,10				15	125	0,11	10	175	0,06	25	5	5,00	35	150	0,23
31.49	25	80	0,31				15	60	0,25	25	250	0,10	20	15	1,33	35	50	0,70
33.49	15	150	0,10							20	80	0,25	20	10	2,00	40	40	1,00
35.49	15	200	0,07	10	375	0,03	15	150	0,10	30	150	0,20	25	30	0,83			
36.49	15	100	0,15				10	125	0,08	15	225	0,07	15	10	1,50	40	60	0,67
40.49	20	250	0,08				15	100	0,14	25	300	0,08	30	20	1,50	50	50	1,00
41.49	20	250	0,08							15	150	0,10				40	60	0,67
45.49	20	625	0,03	20	750	0,03							30	100	0,30	45	100	0,45
46.49	35	140	0,21	20	500	0,04	10	90	0,11							35	130	0,27
49.49	20	450	0,04	70	300	0,23							25	20	1,25	40	125	0,32
52.49	20	560	0,03	20	435	0,05				20	125	0,16				30	125	0,24
53.49	15	250	0,06							25	125	0,20	15	10	1,50	30	110	0,27
60.49	15	350	0,04				15	350	0,04	15	150	0,10				45	80	0,56
78.49	15	150	0,10	25	650	0,04										20	110	0,18
87.49	25	125	0,20										20	20	1,00	45	80	0,56
96.49	20	200	0,10							20	310	0,06	15	25	0,60	45	150	0,30
Сумма	345	4 365		165	3 000		125	1 310		260	2 590		280	315		645	1 500	
Среднее значение	20	240	0,08	25	500	0,05	15	150	0,10	20	200	0,10	20	25	0,80	40	90	0,45

Избирательная способность различных частей растения в зависимости от возраста

Исследования Гамелина [4] и Делорма [2] показали, что содержание железа и марганца в различных частях растений одного и того же дерева может значительно изменяться. В начальной стадии нашего исследования эти изменения имели для нас мало значения, так как опробовались целые сучки деревьев, перемолотые в грубый порошок. Однако быстрота и эффективность полевой работы продиктовали необходимость перехода от образцов весом 100 *г* к образцам весом в 1 *г*. Затем были анализированы тонкие ветви и листья и на последнем этапе работы — только тонкие ветви. На этой стадии исследования установлено, что различные части растения содержат различные количества железа и марганца. Этот вопрос имел первостепенное значение. Кроме того, найдено, что содержание минеральных веществ в одной и той же части растения изменяется в зависимости от возраста; при этом каждый элемент следует определять отдельно.

В большинстве образцов хвойных растений иглы легко выпадают при просушивании, а потому результаты анализов игл, приведенные в табл. 2, являются смешанными; возраст игл обычно один-два года. Из данных этой таблицы можно видеть, что содержание железа и марганца в растениях изменяется значительно сильнее, чем содержание меди и цинка [6, 7].

Все образцы, анализы которых приведены в табл. 2, были собраны в районе, расположенном на высоте от 1200 до 1500 *м* над уровнем моря, при количестве осадков (включая снег) от 1500 до 2000 *мм* в год. Образцы были собраны весной, после того как сошла большая часть снегового покрова. Можно было представить значительно большее количество данных сходного характера, однако табл. 2 достаточно характеризует точку зрения авторов, а именно:

1. При попытках установить влияние посторонних факторов на содержание в растениях железа и марганца необходимо выделять образцы со строго ограниченными пределами концентраций.

2. Перед тем как установить нормальные концентрации железа и марганца, которые будут приняты за основу для разных частей каких-либо видов растений, необходимо выполнить многочисленные статистические исследования и сделать значительно больше анализов, чем сделано до сих пор.

Для дальнейшего изучения намечены свежие годовалые черенки. В то же время из приведенной выше табл. 2 следует, что эти черенки не содержат такого большого количества железа или марганца, какое имеют почки или листья растений;

Таблица 2

КОЛЕБАНИЯ В СОДЕРЖАНИИ ЖЕЛЕЗА И МАРГАНЦА В РАЗЛИЧНЫХ ЧАСТЯХ ДЕРЕВЬЕВ

(металлы — в десятитысячных долях процента к золе, зола — в процентах к весу пробы)

Части растения	Объект определения	Образец № 1			Образец № 2			Образец № 3			Образец № 4			Образец № 5		
Tsuga heterophilla (тсуга западная)																
Ствол в возрасте одного года	Fe	210			120			85			140			70		
	Mn		270			400			700			450			800	
	Зола			2,25			2,9			2,3			2,8			1,8
Ствол в возрасте двух лет	Fe	160			160			120			220			140		
	Mn		160			440			900			330			570	
	Зола			2,05			2,7			3,0			2,4			1,7
Почки	Fe	30			40			10			25			30		
	Mn		500			560			1 000			630			1 000	
	Зола			3,4			3,4			3,6			4,0			3,1
Различные листья (иглы)	Fe	30			40			40			60			35		
	Mn		2 500			1 500			1 700			800			1 250	
	Зола			3,65			3,5			2,75			2,75			2,25
Thuja plicata (туя складчатая)																
Стволы в возрасте одного года	Fe	70			40			40			40			40		
	Mn		120			20			30			30			40	
	Зола			4,0			3,6			3,5			3,3			3,7
Почки	Fe	50			50			25			35			70		
	Mn		400			70			110			80			225	
	Зола			4,5			3,4			3,75			2,9			4,05
Picea Engelmanni (ель Энгельмана)																
Стволы в возрасте одного года	Fe	200			220			120			140			120		
	Mn		70			50			600			120			120	
	Зола			2,4			2,6			2,0			2,5			3,2

Продолжение табл. 2

Части растения	Объект определения	Образец № 1			Образец № 2			Образец № 3			Образец № 4			Образец № 5		
Picea Engelmanni (ель Энгельмана)																
Почки	Fe	80			60			40			150			20		
	Mn		100			70			280			150			100	
	Зола			7,0			4,6			4,2			4,8			5,0
Различные листья (иглы)	Fe	35			5			25			35			20		
	Mn		125			120			2 000			350			270	
	Зола			3,6			2,6			3,25			2,85			3,0

Объект определения	Части растения и возраст				
	стволы				листья
	только что появившиеся	1 год	2 года	3 года	
Betula fontinalis (береза)					
Fe	60	40	30	20	125
Mn	50	75	15	10	125
Зола	8,6	2,1	1,7	1,8	7,15
Acer glabrum (клен горный)					
Fe	20	10	10	10	100
Mn	30	40	25	25	55
Зола	10,6	2,85	2,4	1,9	8,85
Alnus sinuata (ольха зеленая)					
Fe	1 000	385	160	—	350
Mn	100	75	50	—	75
Зола	7,35	3,8	2,65	—	6,8

содержание железа и марганца в годовалых черенках, повидимому, изменяется менее хаотически. К тому же только что появившиеся черенки легче собирать, особенно в начальной стадии периода вегетации. Они менее загрязнены, их легче упаковывать и проще озолить.

Причины всех наблюдаемых изменений, объяснение которых в настоящее время затруднительно, станут яснее, когда будет больше известно об участках локализации и физиологических функциях изучаемых элементов в растительных тканях и о типе тех химических соединений, в виде которых они присутствуют. Вероятно, подобно кальцию в организмах многих животных только часть всего содержащегося в растениях железа и марганца активно участвует в их жизненных процессах.

Климат района

Относительно мало видов растений распространено одновременно и в засушливых и во влажных районах. Тем не менее приводимая ниже табл. 3 убедительно показывает, что при биогеохимических исследованиях нового района должен быть учтен климат.

При детальных исследованиях климат не будет существенно переменной величиной, потому что он примерно одинаков в пределах изучаемой территории. Однако в исследовательских работах, особенно в гористых местностях, следует обращать внимание на климатические условия. Более того, даже только один климат может сделать невозможными сопоставление биогеохимических данных, полученных для различных участков, достаточно удаленных друг от друга.

Указанные ниже образцы были собраны из трех различных районов Британской Колумбии. Каждый из этих районов в отдельности имел следующий уровень осадков: менее 380 *мм*, менее 635 *мм* и менее 1145 *мм*. Растительность была расположена на сравнительно маломощном почвенном слое, покрывающем различные породы. К сожалению, во время сбора образцов значение влияния климата на содержание минеральных веществ в деревьях не принималось во внимание. Но несмотря на то, что сопоставления недостаточно точны вследствие различия в типе горных пород, все же таблица может иллюстрировать точку зрения авторов о том, что при прочих равных условиях засушливый климат ведет к повышению концентрации в растениях железа, в то время как влажный климат ведет к повышению содержания в них марганца.

В табл. 3 приведены анализы черенков, срезанных в возрасте одного года. При рассмотрении табл. 3 необходимо вспомнить специфику каждого вида. В серии образцов, собранных

Таблица 3

КОЛЕБАНИЯ В СОДЕРЖАНИИ ЖЕЛЕЗА И МАРГАНЦА В ДЕРЕВЬЯХ И ИНЫХ РАСТЕНИЯХ, ВЫЗВАННЫЕ ИЗМЕНЕНИЕМ КЛИМАТА

(в десятитысячных долях процента)

Растение	Металл	Количество осадков, *мм*												
		380				635					1145			
		Номер серии												
		3	4	5	6	7	9	10	11	12	29	31	32	35
Pseudotsuga taxifolia (пихта Дугласа)	Fe		280	180	240	90	40	40	130	75	15			
	Mn		40	100	40	100	170	260	110	190	280			
Pinus ponderosa (сосна пондероза)	Fe	180	450	190	150	60	20		20	30				
	Mn	60	60	40	50	30	110		40	70				
Pinus contorta (сосна стелющаяся)	Fe							60			30	20	20	25
	Mn							100			90	80	90	120
Picea Engelmanni (ель Энгельмана)	Fe										15	15		25
	Mn										130	75		120
Juniperus sp. (можжевельник)	Fe						120	35		35		20		20
	Mn						40	150		140		175		500
Populus tremuloides (осина)	Fe									40	15		20	
	Mn									30	25		60	
Artemisia tredentata (полынь)	Fe	280	650	150	400									
	Mn	70	70	20	40									

в относительно теплом районе на острове Ванкувер, где количество осадков составляет от 760 до 1020 *мм* в год, средний результат анализов по 8 образцам *Thuja plicata* (туя складчатая) достигал 0,012% железа.

Тем не менее данные для ряда образцов из серий, собранных в пустыне Аризоны и во влажных районах, отчетливо подтверждают данные, представленные в табл. 3, указывающие, что при прочих равных условиях засушливый климат способствует повышению концентрации железа в растениях по сравнению с марганцем.

Подстилающие геологические формации

Предварительные исследования показали [8], что при неизменности всех других факторов характер подстилающих горных пород оказывает определяющее влияние на произрастающие на них растения.

С целью устранения, насколько возможно, посторонних факторов были собраны две серии образцов растений из района вблизи Хоуп, Британская Колумбия, где все прочие условия были одинаковыми, но одна серия образцов была собрана с растений, находящихся над типичными гранодиоритами, а другая — над красными железистыми конгломератами. Серию от серии отделяет расстояние только 550 *м*, и, следовательно, можно считать, что количество осадков, температура, испаряемость и дренаж для обеих серий были идентичными. Ботаник Т. С. Брайшоу собрал коллекции в районе, признанном наиболее подходящим для наших целей. Ясно, что изменения, показанные в приводимой ниже табл. 4, являются крайними и их нельзя ожидать, когда сравнение содержания минеральных веществ делают для деревьев, растущих над горными породами, более близкими по составу.

Наконец, важно отметить еще, что все приведенные данные не подбирались; в табл. 4 сведены все результаты анализов образцов деревьев и растений, находившихся в этих сериях.

Только в 3 из 20 случаев, приведенных в табл. 4, содержание железа в пробах, собранных над гранодиоритами, оказывалось выше, чем в пробах, собранных над конгломератами. В 15 случаях из 20 пробы собранные над конгломератами были также богаче марганцем.

Большая часть Британской Колумбии покрыта ледниковыми отложениями, которые маскируют результаты анализов в тех случаях, когда проводится исследование элементов, присутствующих в больших количествах и широко распространенных.

Исследование содержания марганца и железа в растениях может дать более благоприятные результаты, если его

Таблица 4

ИЗМЕНЕНИЯ В СОДЕРЖАНИИ ЖЕЛЕЗА И МАРГАНЦА В РАЗЛИЧНЫХ ВИДАХ ДЕРЕВЬЕВ И ДРУГИХ РАСТЕНИЙ, СВЯЗАННЫЕ С ИХ ПРОИЗРАСТАНИЕМ НА РАЗЛИЧНЫХ ТИПАХ ГОРНЫХ ПОРОД

(металлы — в десятитысячных долях процента к золе, зола — в процентах к весу пробы)

Виды растений	Части растений	Возраст (в годах)	Гранодиориты				Конгломераты			
			Fe	Mn	Fe : Mn	Зола	Fe	Mn	Fe : Mn	Зола
Pseudotsuga taxifolia (пихта Дугласа)	Стебель	1	60	130	0,46	2,4	70	300	0,23	2,1
P. taxifolia (пихта Дугласа)	»	2	120	135	0,89	2,2	120	200	0,60	2,0
P. taxifolia (пихта Дугласа)	Листья	2	30	360	0,08	4,1	80	900	0,09	3,3
Tsuga heterophylla (западная тсуга)	Стебель	1	175	450	0,39	1,95	625	375	1,80	3,05
T. heterophylla	»	2	350	375	0,93	3,05	875	275	3,19	3,45
Abies grandis (большая пихта)	»	1	80	300	0,27	4,2	80	700	0,11	3,65
A. grandis (большая пихта)	»	2	90	160	0,56	3,5	375	625	0,60	3,4
Pinus contorta (стелющаяся сосна)	»	2	110	60	1,83	1,5	210	35	6,00	1,4
Thuja plicata (туя складчатая)	Почки	2	60	125	0,48	4,45	110	150	0,73	4,45
Salix scouleriana (ива)	Стебель	1	75	100	0,75	4,95	130	110	1,18	5,8
Alnus rubra (красная ольха)	»	1	110	110	1,00	4,4	40	150	0,27	2,3
Acer macrophyllum (клен широколистый)	»	1	15	50	0,30	3,85	25	175	0,14	6,0
A. circinatum (клен стелющийся)	»	1	30	350	0,09	4,2	135	375	0,36	5,1
A. glabrum (горный клен)	»	1	65	110	0,59	4,9	25	70	0,36	3,2
Cornus nuttallii (цветущий кизил)	»	1	35	15	2,33	5,6	75	15	5,00	5,3
Gaultheria shallon (салал)	»	1	15	250	0,06	2,9	40	650	0,06	2,6
Vaccinium parvifolium (брусника)	»	1	25	700	0,04	4,65	100	1500	0,07	6,0
Arctostaphylos uva-ursi (толокнянка аптечная)	»	1	50	75	0,67	2,7	150	20	7,50	2,8
Pachystima myrsinites (ложный самшит)	»	1	175	60	2,54	2,55	250	70	3,58	2,45
Corylus californica (орешник калифорнийский)	»	1	70	150	0,47	4,0	60	800	0,07	6,75

применять в районах, не подвергавшихся оледенению. Тем не менее, изучая подходящие виды деревьев, можно проследить особенности геологических формаций и через покрывающие их ледниковые отложения.

Во время таких исследований авторы имели надежду на то, что можно будет достаточно точно определить пределы содержания в ветвях деревьев цинка и свинца, которое можно было бы назвать «нормальным». Анализ табл. 4 показал, что для содержаний железа и марганца таких результатов получить нельзя. Только после значительно больших исследований в районах, содержащих железо и марганец в «нормальных» количествах, станет возможным определить их «нормальное» содержание в различных видах и частях растений при изменяющихся физико-географических и климатических условиях.

Присутствие руды

В этом разделе мы останавливаемся на статье [7], в которой мы рассматривали аномальное содержание цинка, обнаруженное в некоторых образцах деревьев около рудника Сулливан.

Ниже приводится также несколько анализов на марганец, которые указывают, что этот элемент может рассматриваться как индикатор аномалий, указывающих на скрытую минерализацию. Начиная с 1946 г. аналитическая техника значительно улучшилась, что позволило сделать много новых анализов. Табл. 5 составлена на основании проведенных в 1950—1951 гг. анализов серий проб, собранных в 1946 г., когда техника сбора образцов, если ее рассматривать с точки зрения настоящего времени, была несколько примитивна. Метод сбора образцов в 1946 г. был уже описан [7] и, следовательно, нет необходимости рассматривать его вновь. Авторы считают, что при использовании новой техники сбора проб результаты были бы еще более убедительными. Общий просмотр табл. 5 указывает на то, что там, где имеются данные о наличии аномалий цинка, имеется также тенденция к появлению аномалий железа и марганца. Тем не менее изменения содержания цинка в стелющейся сосне значительно более заметны, чем колебания содержания железа и марганца. Действительно, сфалерит Сулливана содержит только 10—15% железа и значительно меньше марганца, а следовательно, такое соотношение можно понять для марганца. Однако присутствие пирротина, ассоциирующегося со сфалеритом в руде Сулливана, вводит осложняющий фактор, который мы не в состоянии оценить, но который может объяснить, почему колебания содержания железа в стелющейся сосне более значительны, чем колебания содержания марганца.

Таблица 5

НОРМАЛЬНЫЕ И АНОМАЛЬНЫЕ СОДЕРЖАНИЯ ЖЕЛЕЗА И МАРГАНЦА В ВЕТВЯХ СТЕЛЮЩЕЙСЯ СОСНЫ

(металлы — в десятитысячных долях процента к золе, зола — в процентах к весу пробы)

А. Три образца из района Сулливан, в которых содержание было принято как пониженное или нормальное.

Номер образца	Fe	Mn	Zn	Зола
46,62	50	185	39	2,55
46,63	40	125	30	1,15
46,66	90	200	47	2,2
Сумма	180	510	116	
Среднее значение	60	170	39	

Б. В районе Юмир, где наблюдается максимальный уровень осадков, подтверждаемый присутствием большого количества кедра, тсуги и ольхи, среднее содержание из 100 анализов почек стелющейся сосны дало следующее „нормальное" содержание железа и марганца: Fe — 25; Mn — 150. Напомним, что дальнейшая работа может вынудить внести некоторые изменения в приводимые анализы; тем не менее представляет интерес сравнить результаты, данные здесь для некоторых положительных образцов из Сулливана, с отрицательными пониженными значениями, приведенными выше.

В. Группы образцов с аномальными содержаниями.

Номер образца	Fe	Mn	Zn	Зола	Отношение железа, марганца и цинка к „нормальному" содержанию (см. А)		
					Fe	Mn	Zn
Группа № 1							
46,54	60	180	57	1,9			
46,56	110	270	60	1,7			
46,57	100	300	48	1,9			
46,58	130	180	46	1,8			
46,60	260	450	86	1,1			
	660	1 380	297	8,4	2,2	1,6	1,5
	132	276	59	1,7			

Продолжение табл. 5

Номер образца	Fe	Mn	Zn	Зола	Отношение железа, марганца и цинка к „нормальному“ содержанию (см. А)		
					Fe	Mn	Zn
Группа № 3							
46,01	20	280	360	2,2			
46,06	60	250	100	2,2			
46,15	120	550	90	2,2			
46,18	60	800	200	2,4			
46,20	120	900	140	2,5			
46,50	140	700	220	2,6			
46,52	300	250	170	2,5			
46,53	360	660	280	2,1			
	1 180	4 390	1 560	18,7	2,5	3,2	5,0
	147	549	195	2,3			
Группа № 4а							
46,08	250	200	200	2,1			
46,12	80	280	200	1,6			
46,16	22	200	40	1,0			
46,22	10	150	90	2,4			
46,25	80	160	160	2,1			
46,26	60	200	110	1,8			
46,28	50	120	160	1,7			
46,43	80	180	54	1,7			
	630	1 490	1 014	14,4	1,3	1,1	3,3
	79	186	127	1,8			
Группа № 4б							
46,30	60	300	140	2,3			
46,33	65	130	640	2,2			
46,34	800	70	200	3,0			
46,35	150	450	220	2,2			
46,37	90	160	500	1,9			
46,39	110	400	170	2,2			
46,41	180	300	76	1,7			
	1 455	1 810	1 946	15,5	3,5	1,5	7,1
	208	259	278	2,2			

Продолжение табл. 5

Номер образца	Fe	Mn	Zn	Зола	Отношение железа, марганца и цинка к „нормальному" содержанию (см. А)		
					Fe	Mn	Zn
Группа № 5							
46,44	160	300	60	1,9			
46,45	80	200	54	1,8			
46,47	80	30	28	0,6			
46,48	100	250	74	1,8			
46,49	50	300	60	1,8			
	470	1 080	276	7,9	1,6	1,3	1,4
	94	216	55	1,6			

Имеющиеся в настоящее время данные приводят к следующему выводу: хотя в некоторых районах аномальные содержания железа и марганца и могут быть полезны в обнаружении скрытой минерализации, в районе Сулливан более правильно сосредоточить биогеохимические исследования на цинке.

Пирротин, подобно магнетиту, определяется хорошо известными геофизическими методами, и по этой причине вряд ли можно предлагать только биогеохимические методы для исследования окрестностей рудника Сулливан.

Однако при поисках руд, в которых пирротин или магнетит отсутствуют, но где железо, марганец или железо и марганец вместе присутствуют в больших количествах, повидимому, возможно, что биогеохимические аномалии в содержаниях железа и марганца могут быть использованы для поисков руды. Некоторые эпитермальные месторождения золотых и серебряных руд могут с успехом разыскиваться посредством изучения биогеохимических аномалий марганца.

СРАВНЕНИЕ С ВЫВОДАМИ ПРЕДЫДУЩИХ ИССЛЕДОВАТЕЛЕЙ

Сфера исследований, связанная с проблемой исследований авторов, чрезвычайно обширна. Не удивительно поэтому, что в основном полученные результаты не расходятся с результатами работ исследователей, ранее изучавших различные стороны этой проблемы.

По существу, выводы авторов, касающиеся частей растений, содержащих наибольшие количества железа и марганца, видов

деревьев, наиболее приспособленных для извлечения или накопления железа и марганца, и почвенных условий, благоприятствующих извлечению этих металлов, находятся в согласии с тем, что было установлено предыдущими исследователями. Авторам удалось, однако, показать, что эти два элемента не всегда присутствуют в образцах растений в обратных соотношениях как антагонисты. При особых обстоятельствах деревья или отдельные части деревьев могут одновременно содержать как большие, так и малые количества и железа и марганца.

ПРЕДСТОЯЩАЯ РАБОТА

Предстоящие исследования в области биогеохимии железа и марганца могут развиваться по двум главным направлениям. Во-первых, в направлении детальных исследований отдельных разновидностей растений во многих районах, для которых сначала надо будет установить нормальные содержания этих металлов. Во-вторых, исследования в районах, где можно ожидать, что железо или марганец в растениях явятся поисковыми признаками, например на площадях, содержащих золотые или серебряные руды, сопровождаемые большим количеством железа, или марганца, или того и другого, но не содержащих значительных количеств меди или цинка.

Возможное поле для плодотворных исследований лежит также в области изучения колебаний в содержаниях различных металлов, включая железо и марганец, в деревьях, растущих на ровных и в различной степени пересеченных участках. Авторы не имеют еще достаточных данных для того, чтобы твердо защищать какие-либо выводы по этому вопросу, но есть все основания считать необходимой разработку этой проблемы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Биогеохимическое поведение железа и марганца является очень сложной проблемой и не может быть использовано для поисков руды в такой же мере, как в случае меди и цинка. Тем не менее железо и марганец в растениях могут указать на аномалии, связанные с наличием руды. В некоторых случаях, например при поисках особого типа руды, биогеохимические определения железа и марганца могут иметь практическое применение. В других случаях выяснение биогеохимии железа и марганца может оказаться полезным при картировании скрытых контактов геологических формаций.

Университет Британской Колумбии,
Ванкувер, Канада.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bach A., Formaldoxime as reagent for detecting the presence of very small amounts of copper, *Compt. Rend. des séances de l'Académie des Sciences*, **128**, p. 363—365 (1899).
2. Delorme G., Iron and manganese in the main deciduous trees of Quebec, *Contributions du Laboratoire de l'Ecole des Hautes Etudes Commerciales de Montreal*, No. 11 (1939).
3. Denigès G., Formaldoxime, very sensitive reagent of metals of the iron group and especially of manganese, etc., *Compt. Rend. des séances de l'Académie des Sciences*, **194**, p. 895—897 (1932).
4. Gamelin, Manganese and iron in the conifers of the Province of Quebec, *Contributions du Laboratoire de l'Ecole des Hautes Etudes Commerciales de Montreal*, No. 8 (1937).
5. Johnson M. O., Manganese as a cause of the depression of the assimilation of iron by pine-apple plants, *Ind. and Eng. Chem. Journ.*, **9**, p. 47—49 (1917).
6. Warren H. V., Delavault R. E., Biochemical investigation in British Columbia, *Geophysics*, **13**, No. 4, p. 609—624 (1948).
7. Warren H. V., Further studies in biogeochemistry, *Geol. Soc. Am. Bull.*, **60**, p. 531—559 (1949).
8. Warren H. V., Matheson C. R., Some relationships between geology and forest growth, *Western Miner*, p. 52—54 (1949).

IV. МЕТОДЫ ПОЛЕВЫХ ХИМИЧЕСКИХ АНАЛИЗОВ

Х. ЛЭКИН, Х. АЛЬМОНД, Ф. УОРД

МЕТОДЫ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ ПРИ ГЕОХИМИЧЕСКОЙ РАЗВЕДКЕ В ПОЛЕВЫХ УСЛОВИЯХ [1]

В настоящей статье описаны простые полевые методы определения малых количеств некоторых цветных и редких металлов в пробах почв, пород и растений, применяющиеся при металлометрических исследованиях. Указаны приборы, реактивы и ход анализа для определения суммарного содержания «тяжелых металлов», содержания в пробах почв и пород цинка, никеля, меди, кобальта, молибдена, свинца, серебра, вольфрама, а также для определения содержания никеля и молибдена в золе растений [2].

ВВЕДЕНИЕ

Описанные в данной работе методы применяются в настоящее время Геологической службой США в полевых условиях при геохимической разведке. Описания некоторых методов были уже опубликованы или будут опубликованы в скором времени; исследования, связанные с разработкой методов, применяемых в полевых условиях, продолжаются.

Цель настоящей сводки — ознакомить читателей с достигнутыми результатами. Эти методы не были детально исследованы, и ни один из них не может считаться вполне удовлетворительным. Исследования продолжаются.

Описываемые методы разработаны для того, чтобы удовлетворить нужды геохимической разведки [11], и характеризуются быстротой, простотой и удовлетворительной точностью. Каждый метод допускает проведение 25—30 определений за обычный рабочий день. Разделения и другие химические процедуры сведены к минимуму, и, насколько это возможно, необходимая для анализов аппаратура ограничивается обычным лабораторным оборудованием. Эти методы предназначены для анализа вмещающих пород (см. табл. 1) и анализов материалов с высоким содержанием элементов при точности в 30—50%.

При описанных методах анализа употребляются два типа колориметрических определений. Первый тип, применяемый при определениях цинка, свинца, молибдена, вольфрама и тяжелых металлов, заключается в получении окрашенного раствора

---

[1] Lakin H. W., Almond H., Ward F. N., Compilation of field methods used in geochemical prospecting by the U. S. Geological Survey, *Geol. Surv. Circ. 161*, p. 1—34 (1952).

[2] Составлено редактором сборника.

требуемого компонента путем экстрагирования водного раствора несмешивающимся растворителем. Интенсивность окраски или оттенок пропорциональны количеству присутствующего металла.

Таблица 1

СРАВНЕНИЕ СРЕДНЕГО СОДЕРЖАНИЯ МЕТАЛЛОВ В ИЗВЕРЖЕННЫХ ПОРОДАХ С МИНИМАЛЬНЫМ СОДЕРЖАНИЕМ МЕТАЛЛА, ОПРЕДЕЛЯЕМЫМ ПОЛЕВЫМИ МЕТОДАМИ АНАЛИЗОВ, ОПИСАННЫМИ В НАСТОЯЩЕЙ РАБОТЕ

Металлы	Среднее содержание в изверженных породах [1] (в процентах)	Минимальное содержание, определяемое полевыми методами (в процентах)
Цинк	0,0132	0,0050
Никель	0,0080	0,0015
Медь	0,0070	0,0010
Кобальт	0,0023	0,0010
Молибден	0,00025—0,0015	0,0001
Свинец	0,0016	0,0010
Серебро	0,00001	0,00002
Вольфрам	0,00015—0,0069	0,0010

[1] Rankama and Sahama, Geochemistry, table 2,3, p. 39—40, Chicago, 1950.

Второй тип колориметрических определений, применяемый для анализа меди, никеля, кобальта и серебра, представляет собой метод «окрашенных зон» [1]. Окрашенный осадок получают на определенной площади, причем интенсивность окраски является функцией количества присутствующего металла.

Оба метода определения имеют преимущества и недостатки. Экстрагирование требует минимального количества простого и легко собираемого оборудования; хромографическое определение требует только одного прибора средней стоимости. Для экстрагирования нужно интенсивное встряхивание растворителя с водным раствором, следовательно, данный метод зависит от опытности рабочего персонала; кроме того, при экстрагировании необходимо приготовление сравнительных эталонов для каждой группы анализируемых образцов. Хромографическое определение является более простым, а эталоны и окрашенные зоны, получаемые при проведении этого испытания, могут сохраняться

[1] Предлагаемый в настоящей статье хромографический метод является одним из вариантов капельного анализа и весьма близок к методу капельной колориметрии, разрабатываемой в СССР Н. А. Тананаевым (см. Н. А. Тананаев, Дробный анализ, Госхимиздат, 1952; его же, Капельный метод, Госхимиздат, 1954). — *Прим. ред.*

в течение длительного времени. Применимый интервал методов экстрагирования и хромографического определения зависит от минимальной концентрации элемента в растворе, дающей положительные результаты испытаний (в дальнейшем эта концентрация называется чувствительностью), и от концентрации элемента, дающей максимальную интенсивность окраски. Ввиду того, что концентрация может быть выражена в микрограммах на миллилитр, каждый метод определения характеризуется минимальным числом микрограммов на миллилитр, необходимым для проведения испытания, и максимальным числом микрограммов на миллилитр, выше которого нельзя заметить различия цвета. В связи с тем, что количество компонента, присутствующего в испытуемом растворе, пропорционально размеру образца, вес образца может повышаться опытным путем до тех пор, пока концентрация определяемого компонента в испытуемом растворе не станет достаточной для получения положительного результата. Однако при сохранении постоянного объема раствора вес образца может увеличиваться лишь до известного предела.

Если отношение веса раствора, в котором растворен образец, к весу образца превышает примерно 50, то могут произойти различные явления. Например, если 0,1 *г* образца растворена в 2,5 *мл* раствора (отношение веса раствора к весу образца равно 25), то при охлаждении раствора может произойти осаждение солей большинства компонентов; может также выделиться кремнекислота и зачастую могут кристаллизоваться соли, образующиеся при нейтрализации кислоты и действии щелочи на образец. Такие затруднения ставят практический предел соотношению между весом раствора образца и весом образца. Это соотношение и чувствительность реакции определяют наименьшую концентрацию компонента, которая может быть установлена описываемыми методами, применяемыми в полевых условиях. Концентрация элемента, дающая максимальную интенсивность окраски, соответствует тому наибольшему содержанию элемента, которое может быть определено этими методами, за исключением случаев, когда могут быть взяты меньшие аликвотные количества испытуемого раствора. Надежность результатов, достигаемая при определении материалов этого типа, больше всего зависит от точности отбора малых аликвотных частей исследуемого раствора.

СПЕЦИАЛЬНЫЕ РЕАКТИВЫ И АППАРАТУРА

Прежде чем приступить к описанию методов анализа, желательно кратко охарактеризовать наиболее важные реактивы и специальную аппаратуру. Более полное описание реактивов приведено у Файгла [7, 8], Флэгга [10], Сэндела [22], Уэлчера [27] и Венгера и Дакерта [28].

Специальные реактивы

Дитизон (дифенилтиокарбазон) широко применяется в настоящее время. Сэндел ([22], стр. 87) и Уэлчер ([27], т. III, стр. 463) приводят подробные данные относительно аналитических свойств и применения этого реактива. Дитизон представляет собой твердое вещество темнофиолетового цвета, не растворимое в кислых растворах, но растворимое в щелочных растворах и в большинстве органических растворителей. В качестве растворителя при методах, описанных в настоящей сводке, употребляется четыреххлористый углерод, в котором разбавленные растворы дитизона окрашены в зеленый цвет.

Со многими металлами дитизон образует комплексные соли. Так называемые дитизонаты могут быть получены при встряхивании дитизона в четыреххлористом углероде с водным раствором металла. Дитизонаты, обычно растворимые в органическом растворителе, сообщают ему фиолетовый, красный, оранжевый или желтый цвет, в зависимости от присутствующего металла.

Дитизон образует окрашенные дитизонаты примерно с семнадцатью металлами, но в основном его применяют в качестве аналитического реактива на Co, Cu, Cd, Bi, Pb, Ag, Hg, Ta и Zn. Ценность реактива заключается в высокой чувствительности (которая может быть достигнута при его употреблении), приближающейся к чувствительности спектрографических методов. Специфичность по отношению к определенным элементам может быть достигнута путем тщательного контроля pH раствора и применения реагентов, образующих комплексы с другими реакционноспособными металлами.

При употреблении дитизона в полевых условиях необходимо принимать во внимание два свойства этого реактива. Во-первых, он легко окисляется, особенно под действием солнечного света и (или) тепла, и в результате этого изменяется как концентрация, так и цвет реактива. Кроме того, он может окисляться под действием некоторых компонентов раствора анализируемого образца, например иона трехвалентного железа в присутствии цианида и цитрата. Продукт окисления (дифенилтиокарбодиазон) растворим в четыреххлористом углероде, которому он сообщает желтую окраску, и нерастворим в водных растворах. Эта желтая окраска может быть спутана с окраской дитизонатов Ag, Hg″, Ta‴ и Bi; при определении Cu, Zn и Pb присутствие желтого продукта окисления в растворе дитизона искажает оттенок цвета, который трудно сравним с эталонами.

Дитизон, хранимый в концентрированном виде в темном прохладном месте, обладает удовлетворительной стабильностью. Вебб и Мильман ([26], стр. 7) описывают специальные меры

предосторожности, которые должны быть приняты при работе с дитизоном в тропическом климате.

Вторым свойством этого реактива, которое необходимо учитывать, является высокая чувствительность дитизона по отношению к значительному числу элементов. Вследствие этого следует принимать особо тщательные меры предосторожности для предотвращения его загрязнения. Ввиду того, что большое число элементов реагирует с дитизоном, окончательное экстрагирование должно производиться в присутствии правильно выбранного агента, обусловливающего образование комплексных соединений, и при точно избранном значении pH, чтобы обеспечить специфичность реактива по отношению к определяемому металлу. Так, например, при определении свинца, описанном ниже, окончательное определение проводят при pH 8,5 в присутствии цианистого калия.

Диметилглиоксим. Реактив, употребляемый при определении никеля методом, описанным в настоящей статье, представляет собой белое твердое вещество, слегка растворимое в воде (0,4 *г* на литр) и хорошо растворяющееся в спирте и ацетоне. Диль [5] опубликовал статью, посвященную обсуждению использования диметилглиоксима в аналитической химии. Диметилглиоксим реагирует с Ni в кислом, нейтральном и аммиачном растворах, образуя светлокрасное, очень трудно растворимое комплексное соединение. Реактив реагирует с Pd в кислом растворе, образуя желтое соединение, не растворимое в кислоте. Cu″, Co″, Co‴ и Fe‴ образуют с диметилглиоксимом окрашенные соединения, растворимые в воде.

Рубеановодородная кислота (дитиоксамид) представляет оранжево-красное кристаллическое соединение, растворимое в воде, спирте и ацетоне. В аммиачных растворах реактив образует нерастворимые комплексные соли с Cu, Co и Ni соответственно черной, коричневой и синей окраскам. Рубеанат меди — единственный из этих рубеанатов, осаждаемый из уксуснокислых растворов; это обстоятельство используется при определении меди. С растворами сильных неорганических кислот рубеановодородная кислота дает красные кристаллические осадки с Pd и Pt и растворимое синее соединение с Ru.

β-Нитрозо-α-нафтол представляет собой зеленовато-желтое кристаллическое твердое вещество, растворимое в горячей воде и спирте и слегка растворимое в эфире.

Подобно большинству органических реактивов, употребляемых в аналитической химии, β-нитрозо-α-нафтол реагирует с рядом металлов, образуя относительно нерастворимые осадки. Он реагирует с Fe, Cu и Zr, а также с Co. Однако, подобно дитизону, реактив может быть сделан специфическим при правильном выборе pH и применении агентов, обусловливающих

образование комплексов. Так, в описанном ниже методе для определения кобальта реактиву сообщают избирательность по отношению к этому элементу путем осаждения из кислого раствора (pH 6) в присутствии лимонной кислоты.

п-диметиламинобензальроданин представляет собой кристаллическое вещество, лишь слегка растворимое в хлороформе, бензоле и эфире. Он не растворим в воде, но растворяется в сильных кислотах, сообщая растворам желтый цвет.

Несмотря на то, что кислый раствор реактива дает красные или фиолетовые осадки с Ag, Hg, Cu(I), Au и Pd, он является наиболее удобным реактивом для определения незначительных количеств серебра.

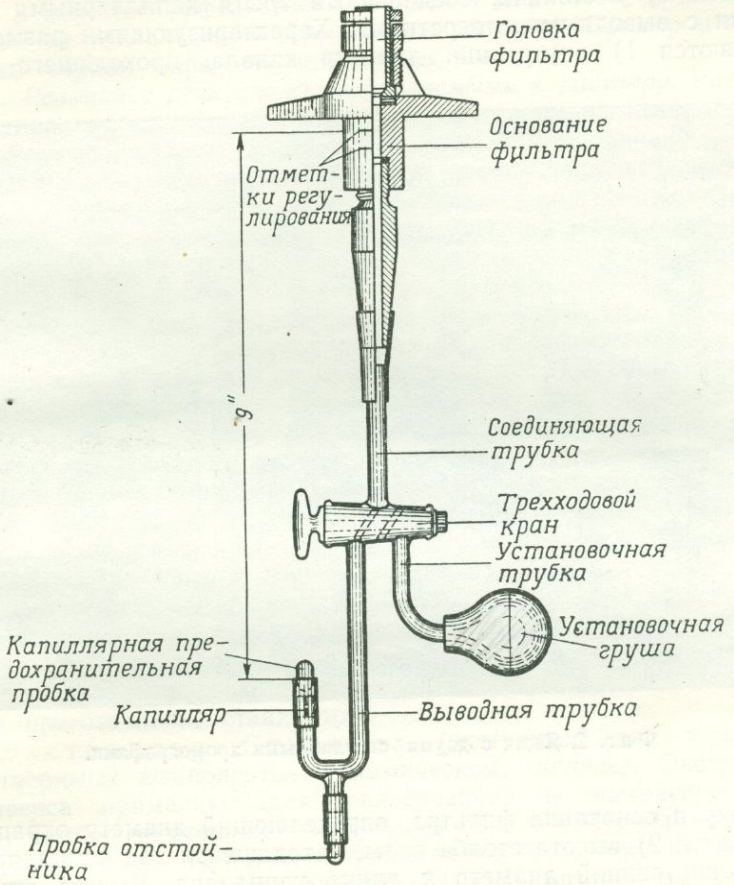
Роданид калия употребляется в качестве реактива на Fe(III), Mo, W, Re, Co, Nb, Bi. Образование красного соединения при реакции между тиоцианатом Fe(III) является основой чувствительного метода определения железа. В присутствии восстановителя, например хлористого олова, в растворах слабых кислот молибден образует окрашенный в янтарный цвет комплексный ион, а вольфрам в растворах сильных кислот образует желтовато-зеленый комплексный ион. Ввиду того, что продукты могут быть в обоих случаях извлечены органическими растворителями, реакции с роданидом, сопровождаемые экстрагированием изопропиловым эфиром, являются основой определения молибдена и вольфрама.

Специальная аппаратура

Употребляемое для проведения испытаний оборудование было возможно упрощено. Так, например, при сплавлении пользуются вместо тиглей пробирками, а при выпаривании — стаканами; вместо мерных колб применяют простое объемное калибрование. Кроме этого, употребляют пипетки, промывалки, склянки для реактивов, цилиндры с делениями и штативы для пробирок. Кроме перечисленного оборудования и специальных деталей описанных ниже аппаратов, методы, применяемые в полевых условиях и указанные в данной статье, требуют источников нагрева и некоторых приспособлений для измерения образцов. В зависимости от требуемой точности образец может быть измерен объемным методом при помощи калиброванной ложки или весовым методом при помощи крутильных весов. Для большинства методов можно пользоваться весами с чувствительностью в 2 *мг*. В качестве источника тепла для сплавления может быть использована бензиновая печь или спиртовая паяльная лампа; для выварывания также можно использовать любое из этих приспособлений или портативную электроплитку.

Хромограф представляет прибор для проведения хроматографического анализа на бумаге. Подробное его описание дано

у Стивенса и Лэкина [23]. Прибор предназначен для получения окрашенных зон определенного размера на полосе бумаги, пропускаемой через прибор, и для автоматического регулирования скорости протекания испытуемого раствора через эти зоны. Ско-

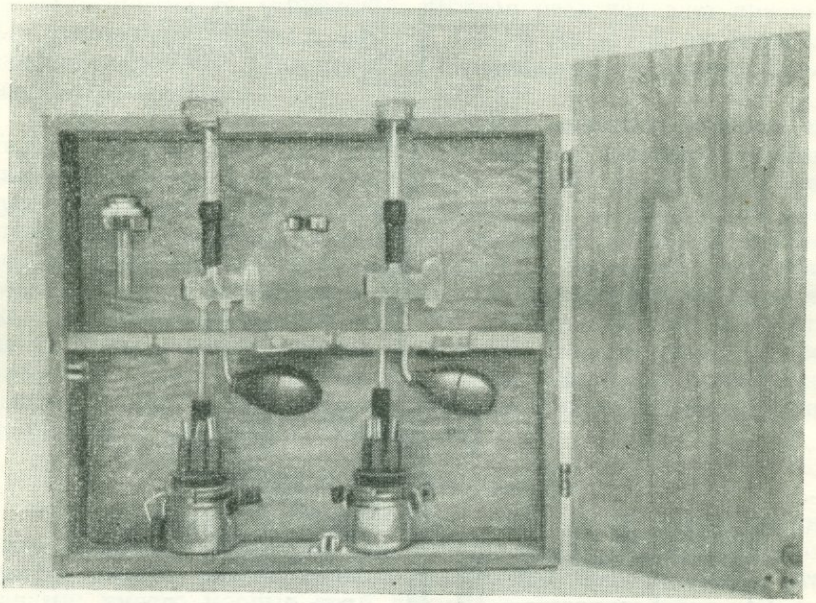


Фиг. 1. Модель хромографа из пластмассы.

рость протекания испытуемого раствора сквозь бумагу определяется постоянством высоты столба воды (или фильтрата от предыдущих испытаний), проходящего через калиброванный капилляр. Для получения ряда окрашенных зон через прибор пропускают полоски бумаги; на каждой полоске возле соответствующей зоны пишут номер образца.

Ранняя модель хромографа изображена на фиг. 1. Два хромографа, полностью изготовленные из стекла и помещенные

в портативном ящике, показаны на фиг. 2. Основными деталями хромографа являются 1) головка и основание фильтра, между которыми помещается бумага; 2) трехходовой кран, соединяющий основание фильтра с установочной грушей и (или) отстойником; 3) отстойник, соединенный тремя капиллярными трубками с выводными отверстиями. Характеризующими размерами являются 1) внутренний диаметр канала, проходящего через



Фиг. 2. Ящик с двумя стеклянными хромографами.

головку и основание фильтра, определяющий диаметр окрашенной зоны; 2) высота столба воды, находящейся над капилляром, и 3) внутренний диаметр и длина капилляра. Высота столба воды, диаметр и длина капилляра контролируют скорость прохождения испытуемого раствора через бумагу. В хромографе диаметр окрашенной зоны был установлен равным 0,25 дюйма, а высота столба воды 9 дюймов. Длины капиллярных трубок с точными отверстиями при внутреннем диаметре 0,0065 дюйма были равны 0,75 дюйма, 1,5 дюйма и 2,25 дюйма для обеспечения скорости течения в 100, 200 и 300 сек. при прохождении 0,2 *мл* раствора через прибор в отсутствие бумаги.

Применяемые при употреблении хромографа методы основаны на трех типах реакций осаждения.

1. *Реакция с реактивной бумагой.* Бумагу пропитывают слабым раствором реактива, который реагирует с раствором образца, вызывая осаждение нужного иона.

Реактив должен быть выбран таким образом, чтобы он вел себя в качестве эффективного осадителя и в то же время полностью не удалялся при прохождении раствора. Примером этого метода служит определение в почвах Cu и Ni.

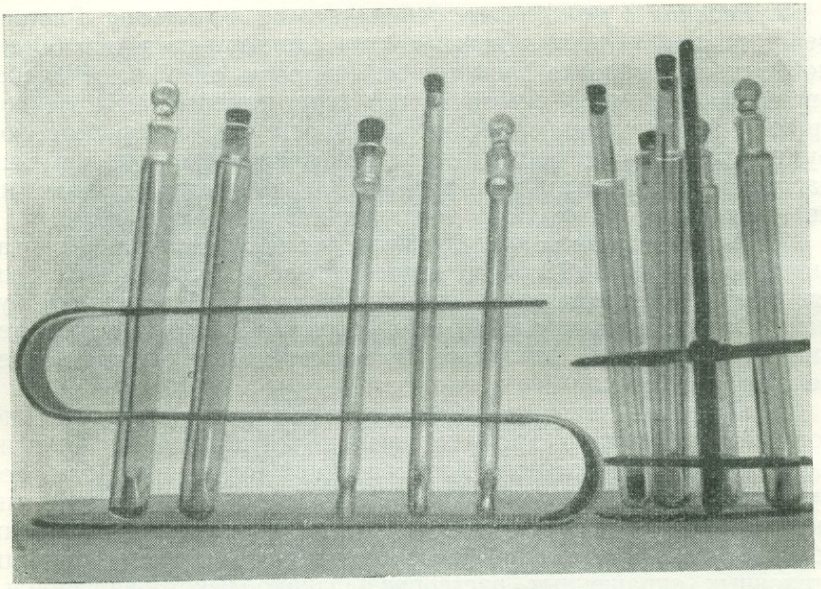
2. *Реакция с реактивами, добавляемыми к раствору.* Раствор реактива прибавляют к испытуемому раствору на необработанной бумаге в головке хромографа. Растворы смешивают барботированием воздуха сквозь бумагу при помощи установочной груши. Образовавшийся осадок собирают на необработанной бумаге путем изменения положения крана при прохождении раствора через капилляр. Примером этого метода определения является определение Co в почвах и породах.

3. *Реакция с предварительно полученным осадком.* Предварительно полученный осадок диспергируют и суспензию переносят в головку хромографа, где закреплена необработанная бумата. Осадок собирают на бумагу, открывая кран при прохождении раствора через капилляр. Примером может служить определение содержания Ag в почвах.

Окрашенные зоны, получаемые этими методами, довольно устойчивы и служат для регистрации результатов на относительно постоянной основе. Для сравнения окрашенных зон, полученных для испытуемых образцов, пользуются эталонными окрашенными зонами, подобно тому как для оценки испытуемых образцов при визуальной колориметрии пользуются сериями эталонных окрашенных растворов. Однако некоторая лабильность ограниченных окрашенных зон зачастую делает невозможным приготовление стандартов.

Экстрактор Стивенса (экстрактор для удаления растворимых компонентов в химическом анализе). Экстрактор Стивенса применяют для фильтрования и экстрагирования. Этот прибор изготовляют следующим образом. Стеклянную пластинку средней пористости приплавляют к одному из концов трубки из стекла пирекс длиной 170 *мм* с внутренним диаметром 7 *мм*; к другому концу припаивают стеклянный кран № 13 с пришлифованной пробкой № 13; трубку градуируют на 2, 5 и 10 *мл*. Видоизмененный экстрактор такого типа может быть легко изготовлен оттягиванием стеклянной трубки вблизи одного из концов; при этом в образующийся маленький шарик помещают тонкое волокно боросиликатного стекла, которое служит фильтрующим слоем. При определении Mo и W можно пользоваться экстрактором, снабженным корковыми пробками; при других методах, которые требуют употребления сильных окислительных кислот, применяют пришлифованный стеклянный кран.

Для проведения экстрагирования при помощи этого экстрактора растворитель и экстрактор помещают в пробирку, содержащую образец или план образца, при этом фильтрующий конец экстрактора должен быть обращен книзу (фиг. 3). Затем жидкость, находящуюся в пробирке, доводят до кипения. Возникновение толчков предотвращается сначала путем удаления

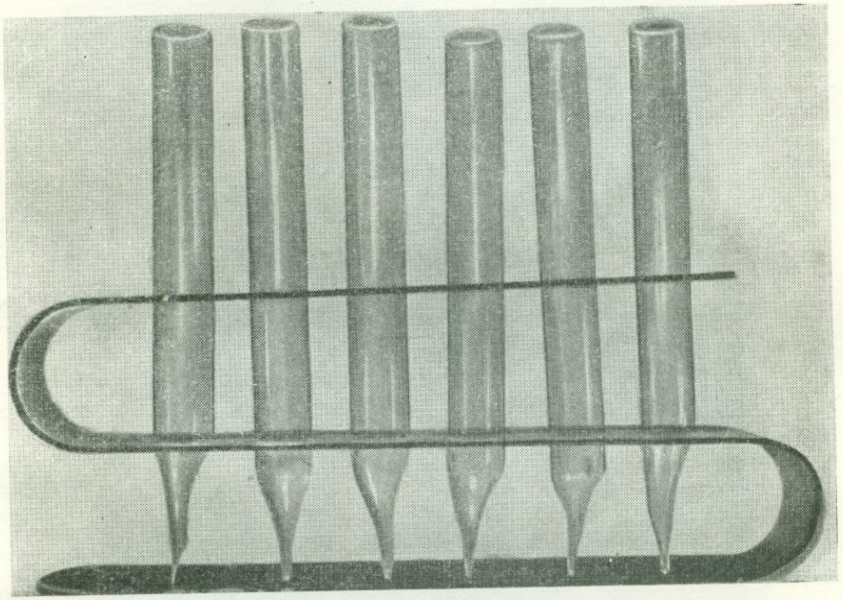


Фиг. 3. Экстракторы Стивенса.

пузырьков воздуха, образующихся при расширении воздуха внутри экстрактора, а затем фильтром, обеспечивающим непрерывный и постепенный отвод подогретой жидкости от хорошо развитой поверхности фильтра. В то время как растворитель кипит, образец поддерживается в состоянии суспензии при непрерывном движении, вызывающем более эффективное экстрагирование. При кипении испарение растворителя предотвращается точной подгонкой экстрактора к открытому концу пробирки. Эти особенности конструкции допускают длительное кипячение без постоянного надзора. После того, как экстрагирование закончено, пробирку и ее содержимое охлаждают. По мере охлаждения пробирки сжатие воздуха, остающегося в экстракторе, вызывает поступление жидкости в экстрактор через фильтр. Этим способом можно почти автоматически получить необходимую вытяжку.

Экстракторы употребляются в качестве фильтров для холодных растворов — путем отсасывания шприцем у открытого конца.

Пробирка Хаффа для кипячения без толчков. Пробирка Хаффа [14] для устранения толчков при кипячении показана на фиг. 4 и представляет собой другое приспособ-

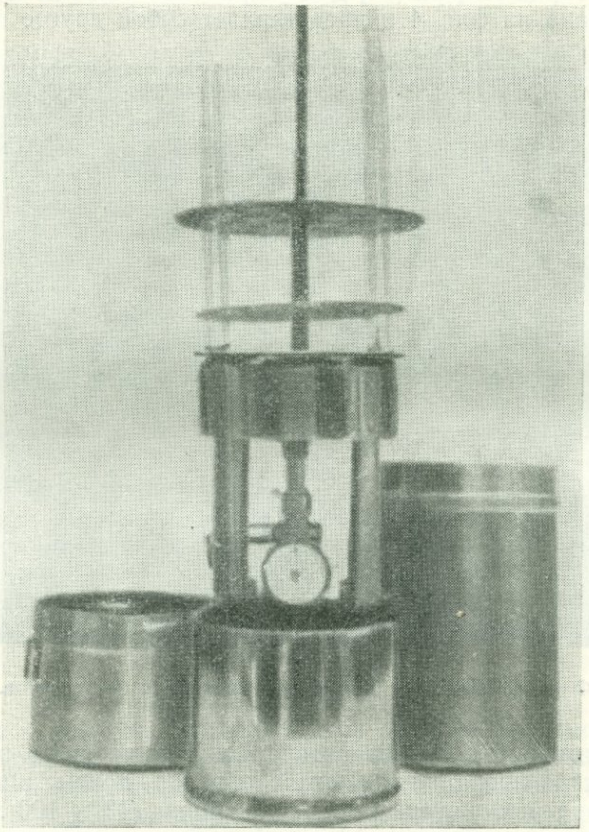


Фиг. 4. Пробирки Хаффа для кипячения без толчков.

ление, применимое для предотвращения толчков во время процесса экстрагирования кислотой образца почвы или породы. Оттянув «на нет» круглый конец пробирки (13 × 100 *мм*), Хафф нашел, что экстрагирующее вещество начинает кипеть в узком конце до того, как основная масса сделается перегретой; именно это и предотвращает толчки. Для нагрева можно пользоваться пламенем горелки или электроплиткой.

Аппарат для получения деминерализованной воды. Для определения следов металлов следует пользоваться весьма чистой водой, так как присутствие металла в воде, употребляемой в качестве растворителя, при определении содержания в пробе металла может повести к получению повышенных результатов. В описываемых методах отношение веса воды к весу пробы весьма велико. Так, например, при определении тяжелых металлов отношение веса воды к весу пробы

равно 2200 : 1. При этом методе, если не принимать мер предосторожности и не очищать воду, присутствие в воде 0,001 *мг/л* металла поведет к определению дополнительных 2,2 *мг/л* металла в пробе. Хафф [13] нашел, что в городской водопроводной

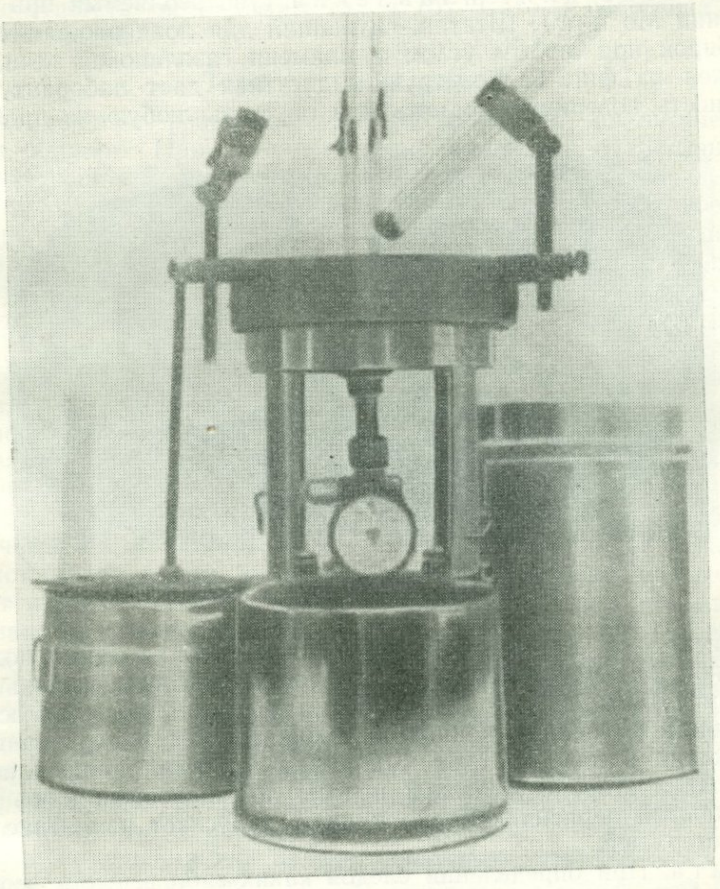


Фиг. 5. Штатив для экстракции при нагревании и для расплавления образцов.

воде в Денвере, штат Колорадо, содержится 1,52 *мг/л* Zn, 0,01 *мг/л* Cu и 0,03 *мг/л* Pb. Если эта вода будет употребляться при вышеописанном испытании, то наличие примесей повлечет за собой ошибку в 3300 *мг/л* Zn, 22 *мг/л* Cu и 66 *мг/л* Pb. Естественно, что обычной водопроводной водой при анализах пользоваться не следует.

Выпускаемые в настоящее время аппараты с ионообменными смолами дают удовлетворительные результаты при получении

деминерализованной воды. Однако ввиду того, что деминерализаторы с ионообменными смолами удаляют лишь ионизированные примеси, как, например, Na, Ca, Zn, Pb, сульфат и бикарбонат, и не удаляют бактерий или органических примесей, то для



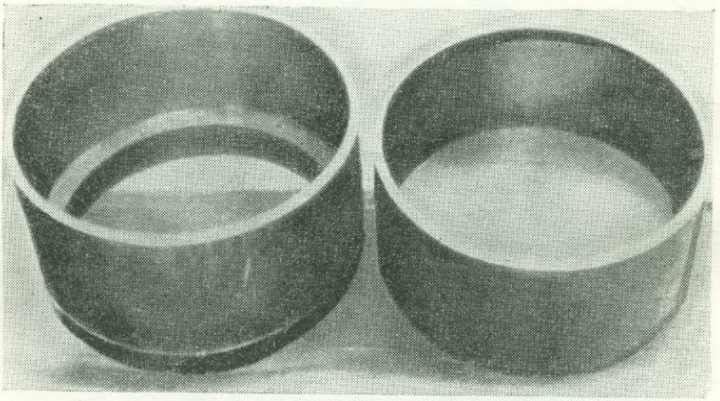
Фиг. 6. Штатив для сплавления образцов.

деминерализации следует пользоваться водой, в основном свободной от органических примесей, например водой из городского водопровода.

Штатив для экстракции и плавления. Эта деталь аппарата, показанная на фиг. 5, служит для поддерживания пробирок над бензиновой печью. Штатив состоит из двух дисков листовой стали диаметром 115 *мм*, приваренных к центральному стержню длиной 200 *мм*. Каждый диск имеет во-

семь отверстий для пробирок; отверстия в нижнем диске имеют меньший диаметр, так что пробирки не могут проскользнуть сквозь эти отверстия и в то же время эти отверстия достаточно велики, чтобы обеспечить необходимый подвод тепла.

Штатив для сплавления (употребляемый при определении Mo и W). Штатив, служащий для поддерживания трех пробирок под любым углом к пламени газолиновой печи, изображен на фиг. 6. Конструкция штатива дает лаборанту возможность повернуть, поднять или опустить любую из пробирок



Фиг. 7. Алюминиевое сито и подставка.

независимо от остальных. Штатив состоит из железной полосы шириной 25 *мм* и толщиной 2 *мм*, согнутой в виде кольца диаметром 100 *мм*, и трех стержней с зажимами, имеющих осевое крепление у верхних концов и удерживаемых в вертикальном положении в пазу за счет L-образной детали, прикрепленной к внешней стороне железной полосы. Установочный винт, расположенный перпендикулярно к пазу, допускает изменение высоты стержней.

Сита. При определении следов каких-либо веществ необходимо свести содержание примесей к минимуму. Почти все технические сита, имеющиеся в настоящее время в продаже, изготовлены из латуни. Зачастую для укрепления сит пользуются припоями. При приготовлении образцов для определения следов Cu, Zn и Pb сита, содержащие латунь или припой, употреблять не должны. При этом методе можно пользоваться ситами следующих типов: а) железное сито с размером отверстий 2 *мм* в железном держателе с внешним диаметром 100 *мм*, б) алюминиевое сито с шелковой тканью для сит 80 меш в алюминиевом держателе с внешним диаметром 100 *мм*. Вместо шелковой

ткани можно воспользоваться тканью для сит из нержавеющей стали. Такая ткань крепче и, если она не содержит определяемых при анализе компонентов, ее следует рекомендовать.

Рекомендуется также пользоваться алюминиевым приемником, соответствующим ситам (а) и (б). Сито и подставка изображены на фиг. 7.

Токсичность реактивов

Большинство реактивов, употребляемых в аналитической химии, ядовито. При предупреждении аналитика о токсичности данного реактива необходимо указывать на то специфическое свойство данного реактива (например, летучесть), которое делает реактив особенно опасным. Так, например, цианистый калий является чрезвычайно ядовитым и, реагируя с кислотами, образует летучую ядовитую газообразную при 25° синильную кислоту (HCN). Другим примером вещества, опасного вследствие токсичности, может служить фтористоводородная кислота; в течение 2—3 мин. она вызывает чрезвычайно болезненные ожоги, причем болевые ощущения длятся в течение двух дней и более. Также ядовиты и ее пары.

Реактивы, которые описываются ниже, упоминаются ввиду того, что употребление их опасно.

Четыреххлористый углерод является наиболее токсичным среди обычных растворителей. Отравление четыреххлористым углеродом вызывает поражение печени и почек и может привести к смертельному исходу. Ввиду того, что максимальная допустимая концентрация четыреххлористого углерода в воздухе 0,004% (Элькинс, [6]), то этим растворителем никогда не следует пользоваться в плохо вентилируемых помещениях. Если пролито большое количество четыреххлористого углерода, следует открыть окна и покинуть помещение, пока не будут удалены пары. Большинство смертельных случаев вызвано непосредственным воздействием четыреххлористого углерода при употреблении этого растворителя в качестве очистителя в небольшом помещении или за счет продуктов, образующихся при пиролизе этого реактива в случае, например, употребления огнетушителей, наполненных четыреххлористым углеродом.

Амиловый спирт. При работе с амиловым спиртом бывают смертельные отравления. Кроме того, амиловый спирт оказывает раздражающее и наркотическое воздействие, но эти явления обычно скоро проходят. Максимальная допустимая концентрация амилового спирта в воздухе равна 0,005%. Если при работе с амиловым спиртом будут приниматься те меры предосторожности, которые были описаны для работы с четыреххлористым углеродом, никаких отравлений не произойдет. Следует также помнить, что амиловый спирт способен воспламеняться.

Изопропиловый эфир. Относительно токсичности изопропилового спирта известно немного. Следует признать, что этот эфир несколько токсичнее, чем диэтиловый, но ввиду того, что степень летучести его ниже диэтилового эфира, работа с ним является менее опасной. При тех же мерах предосторожности, что и при работе с четыреххлористым углеродом, несчастные случаи произойти не могут. Подобно амиловому спирту изопропиловый эфир способен воспламеняться.

Цианистый калий. Цианистый калий является чрезвычайно ядовитым: очень малое его количество, попавшее внутрь организма, ведет к смертельному исходу. Вследствие этого никогда нельзя засасывать ртом раствор цианистого калия в пипетку. После работы с цианистым калием или его растворами необходимо немедленно мыть руки. При подкислении цианистого калия выделяется ядовитый газ HCN, также вызывающий смертельные случаи. Никогда нельзя хранить цианистый калий вблизи кислот. Должны приниматься меры предосторожности для устранения возможности соприкосновения этой соли или ее растворов с кислотами, поэтому следует быть особенно осторожным при транспортировке ввиду возможного боя сосудов. Сосуды, в которых находился этот реактив, следует тщательно мыть.

Фтористоводородная кислота. Почти все лица, которые применяли описываемые аналитические методы испытаний, знают о тех ожогах, которые вызываются фтористоводородной кислотой, но они могут не знать о том, что пары этой кислоты оказывают корродирующее и ядовитое действие.

Общепринятая максимальная допустимая концентрация таких паров в воздухе при 8-часовом рабочем дне равна 0,0003% (по объему). Пребывание в течение 30—50 мин. при концентрации в 0,005% или выше может привести к смертельному случаю (см. Manual sheet H-10. Hydrofluoric acid — aqueous and anhydrous — handing and discharge of containers, Manufacturing Chemists Assoc., Inc., Washington, C. C.) [1] Вследствие этого необходима хорошая вентиляция, обеспечивающая отвод паров кислоты из лаборатории. При работе в полевых условиях фтористоводородной кислотой следует пользоваться на открытом воздухе: горелка должна находиться на подветренной стороне от лаборанта. ***Аналитик, работающий с фтористоводородной кислотой, должен часто мыть руки большим количеством воды.***

---

[1] Правила хранения и обращения с фтористоводородной кислотой и ее токсикологию можно найти, например, в сборниках „Химия фтора", Издатинлит, 1948, 1950, 1952 гг., и особенно в монографии „Фтор и его соединения", Издатинлит, 1953. — *Прим. ред.*

Очистка реактивов

Особое внимание должно быть уделено не только очистке воды, употребляемой при определении элементов, присутствующих в виде следов, но и чистоте реактивов, которую во избежание ошибок следует проверять путем слепых опытов с реактивами. Методы, основанные на употреблении дитизона, особо чувствительны к ошибкам, обусловленным нечистыми реактивами.

Растворы, приготовляемые из твердых реактивов, лучше всего очищать экстрагированием раствора дитизона в четыреххлористом углероде. Способ проведения подобной очистки описан в инструкции по приготовлению специальных реактивов. Соли, употребляемые при плавлении (бисульфат калия, карбонат натрия, хлористый натрий и азотнокислый калий), обычно являются достаточно чистыми для получения удовлетворительных результатов; тем не менее каждую партию реактива следует проверять путем проведения слепого опыта. Флюсы, дающие высокие значения при слепом опыте, не следует применять, так как затруднительна их очистка.

Соляная и азотные кислоты обычно содержат очень малое количество металлов, и большей частью эти кислоты можно применять без предварительной очистки. Если необходимо, их можно очищать перегонкой, ползуясь стеклянной аппаратурой. Фтористоводородную кислоту можно очищать от Pb по методу Розенквиста [21] следующим образом: к 1 *кг* концентрированной фтористоводородной кислоты прибавляют 10 *мл* 10-процентного раствора хлористого стронция, осадку дают осесть и вновь прибавляют 10 *мл* раствора хлористого стронция. Осадку снова дают осесть и жидкость декантируют в воронке из эбонита или пластмассы через фильтровальную бумагу. При этом свинец удаляется из кислоты путем совместного осаждения фтористого свинца и фтористого стронция.

Чистый раствор аммиака (гидрат окиси аммония) получают без затруднений насыщением деминерализованной воды аммиаком из баллона при охлаждении на бане со льдом. Изменение в весе приемника указывает на концентрацию раствора.

Качество четыреххлористого углерода как реактива обычно является удовлетворительным. Перегонка в аппаратуре из стекла в присутствии окиси кальция ведет к получению продукта, не содержащего тяжелых металлов.

МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Предварительные замечания

Настоящий обзор имеет целью дать минимальные сведения, необходимые при точном проведении каждого анализа; для этого проводится краткое введение, перечень реактивов и

аппаратуры и сжатое изложение хода анализа. Несмотря на то, что некоторые методы при их применении требуют особой тщательности, в настоящей статье даются прямые инструкции, которые могут быть выполнены относительно малоквалифицированными лаборантами. Тот, кто интересуется реакциями, происходящими в ходе анализа, а также элементами, препятствующими анализам, и сравнительной степенью точности, должен обратиться к оригинальным статьям.

Во избежание нецелесообразного повторения раздел, относящийся к описанию приготовления образцов для анализа, помещен до разделов, в которых описываются методы анализа почв и пород. В дальнейшем принимается, что образец почвы, породы или осадка уже приготовлен, и вследствие этого описание аналитического метода начинается с указания веса тонкоизмельченного образца, необходимого для анализа. С другой стороны, для приготовления образцов растительности не существует единого метода, так как в этом случае приготовление образца является частью общей аналитической процедуры.

Водные растворы, перечисленные под заголовком «Реактивы и аппаратура», обозначаются названием растворенного вещества и его примерной концентрацией в процентах, долях нормальности или степени разбавления, например: лимоннокислый натрий 50-процентный; уксусная кислота 2н., соляная кислота 1 : 2. В каждом случае для приготовления растворов с известным процентным содержанием реактива или определенной нормальностью нужно следовать подробным инструкциям. Если концентрация выражается степенью разбавления (например, соляная кислота 1 : 2), то это означает, что реактив приготовлен смешением одного объема концентрированной соляной кислоты с двумя объемами деминерализованной воды.

Во всех случаях вне зависимости от того, оговорено это или нет, при приготовлении реактивов, разбавлении и промывке пользуются деминерализованной водой. Необходимость применения такой воды указана выше.

При описании анализов перечислена вся аппаратура, необходимая для каждого метода, но не показано общее количество аппаратуры, требующееся для работы в целом, так как количество аппаратуры зависит от объема работы и существующих возможностей. В приложении приведен по каждому из методов перечень реактивов, требующихся для проведения тысячи определений.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ВОДЕ

Подробное описание этого метода и его применения приведены у Хаффа [13], по данным которого чувствительность метода допускает определение в 50 *мл* пробы 0,002 *мг/л* Zn, 0,01 *мг/л*

Pb и 0,01 *мг/л* Cu. Воды, содержащие высокий процент тяжелых металлов, могут быть проанализированы путем уменьшения объема пробы, отбираемой для анализа. Органические вещества, присутствующие в воде, имеют тенденцию вызывать образование стабильных эмульсий из четыреххлористого углерода и воды. Эти эмульсии и примеси Zn являются наиболее серьезными препятствиями, встречаемыми при применении данного метода.

Несмотря на то, что при применении этого метода требуются реактивы особой чистоты, оборудование несложно и в полевых условиях испытание может быть проведено в течение нескольких минут. Благодаря этому геолог может испытывать пробы воды по мере их отбора и продолжать исследования, не задерживаясь в пути.

Реактивы и аппаратура

Уксусная кислота 2н. Для получения следует разбавить деминерализованной водой 114 *мл* ледяной уксусной кислоты до одного литра.

Уксусная кислота 1н. Для получения следует разбавить деминерализованной водой 50 *мл* 2н. CH_3COOH до 100 *мл*.

Ацетат натрия 2н. Следует растворить в деминерализованной воде 164 *г* CH_3COONa и разбавить до одного литра.

Ацетатный буфер. 9 частей 2н. ацетата натрия смешивают с одной частью 2н. уксусной кислоты. Очистку производят последовательными встряхиваниями с 0,016-процентным раствором дитизона, добавляемого отдельными порциями до сохранения зеленой окраски органического слоя.

Раствор аммиака 2н. Для получения следует разбавить деминерализованной водой 127 *мл* концентрированного NH_4OH до одного литра.

Дитизон (дифенилтиокарбазон) 0,016-процентный (вес/объем). 0,08 *г* дитизона растворяют в 500 *мл* химически чистого четыреххлористого углерода. Ввиду того, что солнечный свет и тепло вызывают разложение реактива, растворы следует хранить на холоде в обернутых бумагой и снабженных стеклянными пробками склянках из стекла пирекс.

Дитизон 0,0016-процентный (вес/объем). 10 *мл* 0,016-процентного раствора дитизона разбавляют чистым четыреххлористым углеродом до 100 *мл*. При температуре свыше 21° свежий раствор следует готовить каждые 4 часа.

Цианистый калий 1-процентный. 1 *г* KCN растворяют в 2 *мл* воды. Добавляют две капли 0,016-процентного раствора дитизона. Избыток дитизона извлекают из раствора цианистого калия малыми порциями хлороформа до тех пор, пока в слое хлороформа не исчезнет зеленое окрашивание, обусловленное

дитизоном. Раствор разбавляют до 100 *мл* деминерализованной водой и встряхивают с четыреххлористым углеродом, после чего отбрасывают органический слой.

Цианистый калий очень ядовит!

Тиосульфат натрия 2н. 25 *г* $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ растворяют в деминерализованной воде и разбавляют до 100 *мл*. Очистку производят встряхиванием с несколькими порциями 0,016-процентного раствора дитизона.

Деминерализованная вода. Водопроводную воду пропускают через деминерализатор с ионообменной смолой.

Эталонный раствор цинка, 0,01-процентный в 0,1 н. HCl. 0,01 *г* чистого Zn растворяют в 100 *мл* 0,1 н. HCl. 1 *мл* этого раствора содержит 100 микрограммов Zn. Менее концентрированные эталонные растворы готовят разбавлением.

Индикатор тимоловый синий 0,04-процентный. Растворить 0,04 *г* натриевой соли в 100 *мл* воды.

Четыре мерных цилиндра из стекла пирекс емкостью 100 *мл* со стеклянными пробками.

Мерный цилиндр емкостью 5 *мл* из стекла пирекс со стеклянной пробкой.

Делительная воронка на 125 *мл*, типа Сквибба из стекла пирекс со стеклянной пробкой.

Шесть капельных склянок емкостью 30 *мл* с плоским верхом.

Потенциометр Бекмана, модель G или набор индикаторных бумажек для определения кислотности проб воды.

Проведение анализа

50 *мл* воды переносят в цилиндр емкостью 100 *мл* со стеклянной пробкой. Прибавляют пять капель буферного раствора, 5,0 *мл* 0,0016-процентного раствора дитизона, и смесь энергично встряхивают в течение 1 мин. Если окраска раствора дитизона при первоначальном встряхивании становится красной, то цилиндр следует очистить и повторить анализ, пользуясь пробой меньшего объема. Испытание повторяют до тех пор, пока не будет достигнута смешанная окраска (красный дитизонат металла плюс непрореагировавший зеленый дитизон); после этого определяют количество присутствующих тяжелых металлов в пересчете на Zn, пользуясь столбцом 3 табл. 2.

Если дитизон остается неизменившимся, то следует добавить две капли индикатора тимолового синего и столько раствора аммиака, чтобы цвет индикатора изменился от желтого до синего; после этого добавляют одну дополнительную каплю раствора аммиака. Смесь снова встряхивают в течение 15 сек. и определяют содержание тяжелых металлов визуально, пользуясь

Таблица 2

ОПИСАНИЕ ОКРАСКИ, НАБЛЮДАЕМОЙ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ПРИ ПОМОЩИ ЭТАЛОННЫХ РАСТВОРОВ
(по Хаффу)

Кислотность вытяжки	Микрограммы металла в 50 *мл* раствора	Цвет дитизона в сильном луче света [1]			
		Zn	Cu	Pb	смесь Zn, Cu, Pb в отношении 1 : 1 : 1
1	2	3	4	5	6
pH около 5,5, устанавливаемый ацетатным буфером; область смешанного цвета	20	—	—	Светлый пурпурно-красный	Светлый пурпурно-красный
	15	—	—	Светлый красно-пурпурный	
	10	Светлый пурпурно-красный	Темный пурпурно-красный	Бледный пурпурно-синий	—
	7				
	5	—	Бледнопурпурный	Светлый сине-зеленый	Светлый, красно-пурпурный
	4	Светлый красно-пурпурный	Бледный пурпурно-синий	—	—
	3	Светлопурпурный	Светлый сине-зеленый	—	Бледносиний
	2	Бледносиний	Светлый синевато-зеленый	Светлый синевато-зеленый	Светлый синевато-зеленый

Продолжение табл. 2

Кислотность вытяжки	Микрограммы металла в 50 *мл* раствора	Цвет дитизона в сильном луче света [1])			
		Zn	Cu	Pb	смесь Zn, Cu, Pb в отношении 1 : 1 : 1
1	2	3	4	5	6
pH около 5,5, устанавливаемый ацетатным буфером; область смешанного цвета	1	Светлый сине-зеленый	Светло-зеленый	—	—
	1/2	Светлоголубовато-зеленый	—	—	—
	0	Светлозеленый	Светлозеленый	Светлозеленый	Светлозеленый
pH около 9,0 достигается добавлением раствора аммиака к раствору со смешанным цветом; область монохроматической окраски	1	Яркорозовый	Розовый средней интенсивности	Розовый средней интенсивности	Яркорозовый
	1/2	Слаборозовый	Очень слабая розовая окраска	Очень слабая окраска	Слаборозовый
	1/10	Очень слабая розовая окраска	Бесцветный	Бесцветный	Очень слабая розовая окраска
	0	Бесцветный	Бесцветный	Бесцветный	Бесцветный

[1] Идентичность цветов основана на обозначениях по Манслю (Munsell book of color, Standard Ed., Baltimore, 1929; Judd D. B. and Kelly K. L., Method of designating colors, *Nat. Bur. Stand. Research Paper 1239*, Sept. 1939).

Следует отметить, что в интервале смешанных цветов все цвета имеют примерно один и тот же показатель цветности, но меняются по оттенку и хроматичности; промежуточные оттенки являются более сероватыми, в то время как конечные члены имеют сильную хроматичность; в монохроматическом интервале оттенок остается постоянным, в то время как хроматичность и показатель цветности меняются при ослаблении интенсивности цвета.

Таблица 3

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ВОДЕ

(по Хаффу)

Металлы	Метод	Цвет
Группа Cu	Опыт повторяют так же, как при общем испытании с тем же объемом пробы, пользуясь 1 *мл* 1,0 N CH_3COOH вместо ацетатного буфера. Наличие смешанной окраски после встряхивания указывает на присутствие группы Cu. Добавляют часть раствора и встряхивают для перевода всего дитизона в дитизонаты	Cu — пурпурно-красный Ag — желтый Hg — от оранжевого ($Hg^{'}$) до оранжево-желтого ($Hg^{''}$) Bi — оранжево-желтый Au — желтый (хлопья) Pd — темнофиолетовый $Pt^{''}$ — зеленый цвет слоя четыреххлористого углерода; фиолетовый или фиолетово-красный водного слоя Ta — желтовато-красный (реакция течет до конца)
Группа Zn	Опыт повторяют так же, как до прибавления буфера + 5 *мл* 2,0 N очищенного раствора тиосульфата натрия. Наличие смешанной окраски после встряхивания указывает на присутствие группы Zn. Прибавляют еще материал пробы и встряхивают для перевода всего дитизона в дитизонаты металлов	Zn — красный $Sn^{''}$ — красный (нестабильный) Pd — темнофиолетовый Cd — красный (pH 8 или выше)
Группа Pb	Опыт повторяют, как и прежде. После добавления пяти капель 2,0 N раствора аммиака с последующим добавлением 1 *мл* 1-процентного раствора очищенного KCN вместо буфера. Наличие окраски после встряхивания (кроме бледножелтой окраски продукта окисления дитизона) указывает на присутствие группы Pb. Окисление дитизона может быть снижено предварительным добавлением небольшого количества солянокислого гидроксиламина	Pb — красный $Sn^{''}$ — красный (оптимум pH 6—9, нестабильный) $Ta^{'}$ — красный (pH 9 или выше)

Продолжение табл. 3

Металлы	Метод	Цвет
Другие металлы	Определение металлов осуществляется другими методами; в полевых же условиях определяются простым методом	Co — фиолетовый (оптимум pH 7—9) Ni — коричневый (слабо основной раствор) $Fe^{\cdot\cdot}$ — фиолетово-красный (pH 6—7) (точный интервал) Mn — коричневые хлопья (pH около 11) In — красный (оптимум pH 5—6) $Ta^{\cdot\cdot\cdot}$ — желтовато-красный (pH только 3—4)

столбцом 3 табл. 2; граница монохроматичности лежит примерно при pH 9.

Ввиду того, что реактив является весьма чувствительным к примесям, аппаратуру рекомендуется содержать в безукоризненной чистоте и всегда производить проверочные определения.

В процессе разведки рекомендуется идентифицировать металл или металлы, дающие положительные результаты. Дополнительные испытания (табл. 3) допускают разделение Cu, Pb и Zn; другие металлы могут мешать этому определению, но в природных водах они обычно присутствуют в очень небольших количествах.

ПРИГОТОВЛЕНИЕ ПРОБ, ПОЧВ И ПОРОД ДЛЯ АНАЛИЗА

Для проведения быстрого испытания требуется простота на всех стадиях анализа. Так как описываемые химические методы являются лишь в средней степени точными, то не рекомендуется пользоваться большими пробами и трудоемкими способами подготовки их для анализа.

Минимальный размер пробы, необходимой для получения удовлетворительных результатов, должен быть определен опытным путем. Примером служит случай в Теннесси, описанный в работе Хоукса и Лэкина [12]. Они собрали ряд крупных проб (около 500 *г*) и сравнили данные, полученные при их анализе, с данными анализа проб весом около 5 *г*. Результаты показали, что пятиграммовые пробы могут быть использованы с таким же успехом, как и в 100 раз бóльшие. Другой тип упрощенного способа от-

бора проб был использован Ловерингом и др. [16]. Они показали, что сухое просеивание образцов почвы и наносов через сито 80 меш дало удовлетворительные пробы для изучения процесса диспергирования Cu из медных отложений в Сан-Мануэле. Указанный метод отбора проб значительно снижает их размеры и устраняет необходимость в измельчении.

В тех случаях, когда нельзя применить упрощенный способ отбора образцов для уменьшения их размеров, рекомендуется пользоваться следующим способом приготовления проб.

Почвы. Пробу следует высушить, разбить комки деревянной скалкой и пропустить через сито с размером отверстий в 2 *мм*. При просеивании почву собирают на лист толстой оберточной бумаги; затем ее тщательно перемешивают, делят на четыре части (квартуют), отбрасывают две части и повторяют этот процесс до тех пор, пока не останется пробы весом в 3—5 *г*, затем это количество растирают в мельчайший порошок в муллитовой ступке, после чего берут навеску для анализа.

Породы. Куски породы разбивают на мелкие кусочки в алмазной ступке Платтнера и просеивают через сито с размером отверстий в 2 *мм*; не прошедшую фракцию измельчают до тех пор, пока весь материал не пройдет через сито. После этого, так же как и при отборе пробы почвы, пробу тщательно перемешивают, делят на четыре части до получения образца весом в 3—5 *г* и истирают в мельчайший порошок в муллитовой ступке.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ПОЧВЕ ИЛИ ОСАДКЕ

Хафф [14] описал этот метод, обсудил и оценил применимость его в геохимической разведке. Данным методом можно определить от 0,0050 до 1% тяжелых металлов, выраженных в эквивалентах цинка. Испытание является наиболее чувствительным для Zn и наименее чувствительным для Pb. Для повышения интенсивности воздействия на пробу описано четыре метода приготовления раствора пробы. Если образцы можно обработать любым из четырех методов экстракции, то следует выбрать такой метод, который явится наиболее подходящим для данного исследования. Как правило, этот метод будет наиболее быстрым из всех дающих удовлетворительные результаты. Испытание является простым, и для проведения 60—80 анализов в день в полевой лаборатории требуется простая аппаратура и реактивы категории «чистый».

Реактивы и аппаратура

Дитизон (дифенилтиокарбозон) 0,016-процентный (вес/объем). Следует растворить 0,08 *г* дитизона в 500 *мл* чистого четыреххлористого углерода. Ввиду того, что солнечный

свет и тепло вызывают разложение реактива, растворы следует хранить в прохладном месте в склянках из стекла пирекс, обернутых бумагой и снабженных пришлифованными пробками.

Дитизон 0,0016-процентный раствор (вес/объем). Следует разбавить 10 *мл* 0,016-процентного раствора дитизона до 100 *мл* чистым четыреххлористым углеродом. При температуре свыше 21° свежий раствор следует приготовлять каждые 4 часа.

Вода. Водородную воду пропускают через деминерализатор с ионообменной смолой.

Концентрированная азотная кислота примерно 69-процентная (кипящая при постоянной температуре). Очистку проводят перегонкой в аппаратуре из стекла пирекс.

Разбавленная азотная кислота 1 : 7.

Фтористоводородная кислота примерно 48-процентная, категории «чистый для анализа».

Ацетат натрия 25-процентный. Растворяют 250 *г* безводного ацетата натрия или 415 *г* $NaC_2H_3O_2 \cdot 3H_2O$ в воде, очищают встряхиванием в большой делительной воронке с 0,016-процентным раствором дитизона. Следы дитизона следует удалить встряхиванием с чистым четыреххлористым углеродом и разбавить до одного литра.

Фтористый аммоний 10-процентный. Растворяют 100 *г* фтористого аммония в воде; очистку ведут так же, как в случае ацетата натрия, и разбавляют до одного литра. Для хранения пользуются склянками из стекла пирекс.

Буферный раствор, содержащий 5% ацетата натрия и 1% фтористого аммония. В случае необходимости смесь 200 *мл* 28-процентного раствора ацетата натрия и 100 *мл* 10-процентного раствора фтористого аммония разбавляют до одного литра.

Эталонный раствор цинка 0,01-процентный примерно в 0,1 н. соляной кислоты. Чистый Zn растворяют в небольшом избытке соляной кислоты и разбавляют до нужного объема. Перед употреблением раствор разбавляют чистой водой и небольшим количеством кислоты до концентрации 0,001% (10 γ Zn на 1 *мл*).

Пробирки Хаффа для кипячения без толчков (описаны выше).

Штатив для пробирок, применяемых при экстракции. Можно применять обычный деревянный лабораторный штатив.

Пипетка 0,1 *мл* с делениями по 0,01 *мл*.

Ложка из люцита[1], изготовленная из стержня люцита путем высверливания вблизи одного из его концов углубления объемом около 0,25 *мл* (диаметр 7 *мм*, глубина 6,5 *мм*).

---

[1] Люцит (lucit) — коммерческое название пластмассы на основе метилметакрилата. — *Прим. ред.*

Мерный цилиндр на 100 *мл* из стекла пирекс с пришлифованной стеклянной пробкой.

Стакан емкостью 250 *мл*.

Мерный цилиндр на 5 *мл* из стекла пирекс.

Делительная воронка на 125 *мл*.

Серологическая пипетка емкостью 10 *мл* с делениями на десятые доли миллилитра.

Серологическая пипетка емкостью 5 *мл* с делениями на сотые доли миллилитра.

Спиртовая горелка малого размера.

Электроплитка 110 *в* переменного тока с переменным температурным контролем и поверхностью нагрева 150 × 150 *мм*.

12 платиновых чашек с плоским донышком, без бортиков, диаметром около 20 *мм* и высотой 10 *мм*.

Платиновая проволока длиной 75 *мм*.

Промывалка из полиэтилена на 250 *мл*.

Колориметрическая пробирка 25 × 200 *мм*; стеклянные пробирки с привинчивающимися крышками. Пробирки размечают восковым карандашом на объемы в 5, 10, 20 и 40 *мл*. Заменителями этих пробирок могут быть мерные цилиндры из стекла пирекс с пришлифованными стеклянными пробками.

Проведение анализа

Экстракция. Ниже описано четыре различных метода экстракции, которые соответствуют четырем различным стадиям повышения интенсивности этой операции. Путем опробования всех четырех методов вываривания на типовых пробах можно выбрать тот метод, который наиболее пригоден для частного случая; в общем случае наилучшим будет метод, который окажется наиболее быстрым из всех дающих удовлетворительные результаты. Ниже помещено описание процесса экстракции.

А. Зачерпнутую ложкой навеску измельченной пробы помещают в пробирку для кипячения без толчков, добавляют 4 *мл* разбавленной азотной кислоты и нагревают над пламенем спиртовой горелки. Содержимое пробирки выдерживают в течение 10 мин. при точке кипения или температуре, близкой к этой точке.

Б. Зачерпнутую ложкой навеску измельченной пробы помещают в пробирку для кипячения без толчков, добавляют 4,0 *мл* разбавленной азотной кислоты и медленно непрерывно кипятят в течение одного часа, после чего пробу разбавляют водой до 4,0 *мл* и перемешивают встряхиванием.

В. Зачерпнутую ложкой навеску измельченной пробы помещают в пробирку для кипячения без толчков, добавляют 1 *мл* концентрированной азотной кислоты и нагревают без кипячения

на электроплитке в течение ночи. На следующее утро пробирку продолжают нагревать до кипячения и кипятят до тех пор, пока не выкипит примерно половина кислоты; затем смесь разбавляют до 4,0 *мл* и перемешивают встряхиванием.

Г. Зачерпнутую ложкой навеску измельченной пробы помещают в платиновый тигель емкостью 5 *мл*, добавляют 2 *мл* фтористоводородной кислоты и 2 *мл* концентрированной азотной кислоты и перемешивают платиновой палочкой. Нагревание ведут на электроплитке примерно при 35—40° до удаления жидкости. После охлаждения добавляют две-пять капель концентрированной азотной кислоты и 10 капель воды и нагревают вновь до образования сухого остатка. Содержимое тигля смывают водой в пробирку и разбавляют до 4 *мл*.

При дальнейшей обработке в каждом из четырех методов экстракт с осадком растворяют в азотной кислоте примерно одной и той же концентрации до определенного объема [1]. По охлаждении раствора на дне пробирки оседает твердый осадок, а раствор приобретает желтоватый цвет. Аликвотную часть для анализа отбирают пипеткой.

Анализ. 5,0 *мл* разбавленного раствора дитизона помещают в чистую колориметрическую пробирку, добавляют 35 *мл* буферного раствора, 0,2 *мл* испытуемого раствора [1] и встряхивают в течение 30 сек. Окраску слоя четыреххлористого углерода сравнивают с окраской таких же слоев эталонных растворов, содержащих Zn, или со шкалой окраски, приведенной в табл. 3 для определения содержания металла в образце (выраженного в эквивалентах цинка, то есть $Zn + {}^1/_2Cu + {}^1/_4Pb$). Если цвет слоя четыреххлористого углерода красный или почти красный, то пробирку следует тщательно вымыть, пользуясь дистиллированной водой и раствором дитизона. Определение повторяют, пользуясь меньшей порцией испытуемого раствора до получения смешанной окраски (красный дитизон металла плюс непрореагировавший зеленый дитизон). Концентрацию металла можно определить по табл. 4. Различие оттенков является наиболее чувствительным вблизи пурпурного цвета (средняя точка шкалы), и для достижения большей точности следует пользоваться этим интервалом.

Для проведения определения не нужно применять свыше 0,2 *мл* раствора пробы. Методика разработана таким образом, что пробы с общим содержанием в 0,005 или 0,01% тяжелых металлов (обычная концентрация для безрудных пород) при всех указанных выше концентрациях дадут слабый положительный результат.

---

[1] Необходимо знать объем раствора, из которого берут пробу для анализа (аликвотную известную часть), чтобы иметь возможность рассчитать количество металла во взятой навеске породы. — *Прим. ред.*

Таблица 4

ОПИСАТЕЛЬНАЯ ЦВЕТНАЯ ШКАЛА РАСТВОРОВ ДИТИЗОНА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ, ВЫРАЖЕННАЯ В ЭКВИВАЛЕНТАХ ЦИНКА

(в процентах)

Аликвотное количество раствора, *мл*	Объем раствора дитизона, *мл*	Зеленый	Сине-зеленый	Синий	Пурпурный	Красно-пурпурный	Красновато-пурпурный	Красный
0,1	5	0	0,0050	0,0100	0,0150	0,0200	0,0250	0,0300 и выше
0,2	5	0	0,0100	0,0200	0,0300	0,0400	0,0500	0,0600 и выше
0,05	5	0	0,0200	0,0400	0,0600	0,0800	0,1000	0,1200 и выше
0,025	5	0	0,0400	0,0800	0,1200	0,1600	0,2000	0,2500 и выше
0,0125	5	0	0,0800	0,1600	0,2500	0,3500	0,4000	0,5000 и выше
0,0125	10	0	0,1800	0,3500	0,5000	0,7000	0,9000	1,0000 и выше

Данная методика в таком виде, как она описана, непригодна для определения содержания тяжелых металлов в интервале ниже 0,005—0,01% (обычная концентрация для безрудных пород). Рекомендуется производить ряд повторных определений и частые слепые опыты с реактивами для установления возможных ошибок, связанных с наличием примесей.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦИНКА В ПОЧВАХ

Полевой способ определения Zn в почвах и породе, приведенный ниже, описан более подробно в работе Лэкина, Стивенса и Альмонда [15]. По мнению авторов, около 35% показателей, полученных при полевом методе, отличаются от данных, полученных при тщательно проведенном лабораторном анализе, не более чем на $\pm 40\%$. Описанный метод пригоден для анализа проб, содержащих от 0,005 до 0,1% Zn.

В условиях проведения опыта в основном предотвращается реакция между Cu и дитизоном. Однако если содержание Cu в образце превышает содержание Zn в 10 раз, то показатель содержания Zn может превысить истинное значение на 75%. Следует принимать меры предосторожности против случайных примесей, так как ошибочные результаты зачастую бывают обусловлены попаданием Zn из недостаточно чистых пробирок, пипеток или растворов реактивов. При благоприятных условиях один лаборант может произвести до 60 определений Zn в день. Аппаратура является простой и портативной. Реактивы четыреххлористого углерода, необходимые для проведения анализа, — не опасны. Этот метод широко применяется в геохимической разведке.

Реактивы и аппаратура

Бисульфат калия. Применяющийся для анализа порошок, тонко измельченный в фарфоровой ступке.

Вода. Водопроводную воду пропускают через деминерализатор с ионообменной смолой.

Ацетат натрия 2 н. 164 *г* CH_3COONa растворяют и разбавляют деминерализованной водой до одного литра.

Уксусная кислота 2 н. 114 *мл* ледяной уксусной кислоты разбавляют деминерализованной водой до одного литра.

Ацетатный буфер. Пять объемов 2 н. ацетата натрия смешивают с двумя объемами 2 н. уксусной кислоты и удаляют реакционноспособные тяжелые металлы встряхиванием с 0,01-процентным раствором дитизона.

Раствор дитизона 0,01-процентный (вес/объем). 0,01 *г* дитизона растворяют в 100 *мл* чистого четыреххлористого углерода. Раствор хранят в прохладном темном месте.

Раствор дитизона 0,0025-процентный (вес/объем). 25 *мл* 0,01-процентного раствора дитизона разбавляют до 100 *мл* чистым четыреххлористым углеродом.

Тиосульфат натрия. 50 *г* $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ растворяют в 100 *мл* воды. Реакционноспособные тяжелые металлы удаляют встряхиванием с 0,01-процентным раствором дитизона.

Эталонный раствор цинка 0,01-процентный (в ~ 0,1 н. соляной кислоты). 0,1 *г* чистого Zn, прошедшего через сито 30 меш, растворяют в концентрированной соляной кислоте и разбавляют до одного литра. 1 *мл* этого раствора содержит 100 γ Zn. Из эталонного раствора приготовляют разбавленный раствор, содержащий 20 γ Zn в 1 *мм*.

20 пробирок из стекла пирекс 18 × 150 *мм* с отметками на 3, 10 и 11 *мл*.

20 пробирок из стекла пирекс 16 × 150 *мм* с отметкой на 50 *мл*.

Серологическая пипетка на 5 *мл* с краном у верхнего конца.

Цилиндр с делениями емкостью 100 *мл* или другой сосуд, пригодный для помещения пипетки.

Ложка из люцита, изготовленная из стержня люцита с углублением на 0,05 *мл* (диаметр 4 *мм*, глубина 4 *мм*), высверленным вблизи одного из концов стержня.

Ложка из люцита, изготовленная из стержня люцита, с углублением на 0,25 *мл* (диаметр 7 *мм*, глубина 6,5 *мм*), высверленным вблизи одного из концов стержня.

Ступка и пестик из муллита; внешний диаметр ступки 75 *мм*.

Два сита: железное сито с отверстиями 2 *мм* и сито из ткани 100 меш.

Кисточка из верблюжьего волоса, длина волосков 18 *мм*.

Маленький шпатель, не содержащий Zn, длина лезвия 50 *мм*.

Штатив для закрепления пробирок при экстракции и плавлении.

Бензиновая печь.

Проведение анализа

Приготовление раствора пробы. Ложку из люцита емкостью 0,05 *мл* наполняют пробой, тщательно впрессовывая ее при помощи маленького упругого шпателя. Следует вытереть внешнюю сторону ложки и шпателем выравнить поверхность пробы. После этого содержимое ложки высыпают в пробирку из стекла пирекс (18 × 150 *мм*). К отобранной таким образом пробе прибавляют одну ложку (0,25 *мл*) порошкообразного бисульфата калия, пробирку помещают в штатив для экстракции и сплавления. Штатив с семью пробирками, содержащими материал проб, и одной пробиркой со слепой пробой помещают на бензиновую печь и нагревают в течение примерно 10 мин. до тех пор, пока не произойдет существенное разложение материала пробы. Если необходимо, добавляют еще небольшое количество бисульфата для требуемого сплавления. Пробирки снимают с печи, дают им остыть, добавляют к каждому образцу по 3 *мл* воды и вновь нагревают до получения суспензии, похожей на молоко. Следует избегать длительного или слишком энергичного нагревания, так как оно вызывает сильные толчки.

К каждому образцу добавляют 7 *мл* буферного ацетатного раствора и 1 *мл* раствора тиосульфата натрия; пробирки закрывают чистыми корковыми пробками, осторожно встряхивают и оставляют для оседания суспензии и охлаждения раствора.

Анализ. Эта операция представляет собой в основном титрование. 5 *мл* 0,0025-процентного раствора дитизона помещают в пробирку из стекла пирекс (16 × 150 *мм*). К раствору дитизона добавляют измеренные объемы (1,0, 1,5, 2,0, 3,0 и 8,0 *мл*) раствора, приготовленного из образца почвы, после каждой прибавки энергично встряхивают пробирку в течение одной минуты, закрывая пробирку чистой корковой пробкой. После введения необходимого количества раствора цвет слоя четыреххлористого углерода становится одинаковым с цветом эталонного раствора, содержащего 5γ Zn, который готовят следующим образом: 20γ Zn прибавляют к слепой пробе (подвергавшейся плавлению), растворяют, добавляют буферный раствор, как было

указано выше, и встряхивают $^1/_4$ часть смешанного раствора с 5 *мл* 0,0025-процентного раствора дитизона.

Свежие цветные эталоны следует готовить каждые 30 мин., так как их окраска быстро бледнеет.

Содержание цинка в образце обратно пропорционально количеству испытуемого раствора, добавленному для соответствия по цвету эталону (см. табл. 5).

Таблица 5

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ЦИНКА ПО СПОСОБУ ДОБАВЛЕНИЯ РАСТВОРА ПРОБЫ РАЗНОГО ОБЪЕМА

Миллилитры раствора пробы, необходимые для соответствия с эталоном	Возможное содержание цинка, *мл/л*	Учитываемые групповые значения, *мг/л*
1,0	1 000 и выше	1 000 и выше
1,5	700—1 000	800
2,0	400— 700	500
3,0—8,0	100— 400	300
Более 8,0	Ниже 100	100

ХРОМОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИКЕЛЯ В ПОЧВАХ И ПОРОДАХ

Этот способ, применяемый в полевых условиях для определения Ni в почвах и породах, а также описание его применения были приведены у Стивенса и Лэкина [23]. Метод может быть использован без видоизменений для проб, содержащих от 0,003 до 0,2% Ni. По данным указанных авторов, около 85% найденных цифр отличаются не свыше чем на 40% от результатов анализов, получаемых спектрофотометрическим методом.

Полосу реактивной бумаги с диметилглиоксимом вводят в хромограф и раствор образца фильтруют сквозь бумагу с установленной скоростью. Присутствующий в испытуемом растворе Ni реагирует с диметилглиоксимом на бумаге, образуя красный осадок; интенсивность окраски является функцией количества присутствующего металла. Cu и Co также реагируют в этих условиях, образуя водорастворимые комплексные соединения; относительно большие количества их могут препятствовать определению никеля за счет вымывания реактива с бумаги. Этот метод легко осуществим, и при наличии соответствующего оборудования один лаборант может сделать 40 и даже больше определений в день. Для более эффективной работы необходимо 4—6 хромографов. Получаемые этим методом окрашенные зоны могут

служить для полупостоянной регистрации результатов произведенных анализов. Метод пригоден для выполнения быстрого анализа большого числа проб, если не требуется высокой степени точности.

Реактивы и аппаратура

Бисульфат калия. Реактив «чистый для анализа» является вполне пригодным, если одна и та же партия используется для приготовления серии эталонов. Реактив до применения следует превратить в порошок.

Раствор лимоннокислого натрия 13,3-процентный. 133 *г* лимоннокислого натрия растворяют в 500 *мл* деминерализованной воды и разбавляют до одного литра.

Раствор аммиака концентрированный, категории «химически чистый».

Лакмусовая бумага красная.

Вода. Водопроводную воду пропускают через минерализатор с ионообменной смолой.

Раствор диметилглиоксима 2-процентный. Растворяют 2 *г* диметилглиоксима в 100 *мл* ацетона. Приготовляют по мере надобности.

Диметилглиоксимовая реактивная бумага. Листы фильтровальной бумаги (ватман № 50[1]) погружают в 2-процентный раствор диметилглиоксима в ацетоне. Погружать следует с большей скоростью, чем растворитель распространяется в бумаге. Перерывов не должно быть, так как они вызывают неровное распределение реактива, что позволяет растворителю распространяться в бумаге без реактива. Когда бумага высохнет, повторить процесс. Наружные края бумаги срезают и сухую реактивную бумагу нарезают полосками шириной 11 *мм*. Реактивность бумаги сохраняется в течение нескольких месяцев. Более подробное описание реактивных бумаг см. у Кларка и Германса [4].

Хромограф. См. «Специальная аппаратура».

Весы. Крутильные весы емкостью 120 *г* с чувствительностью 2 *мг*.

Газолиновая печь.

Ложка из люцита, изготовленная из стержня люцита, с углублением на 0,50 *мл* (диаметром 10 *мм* глубиной 6,5 *мм*), высверленным вблизи одного из концов стержня.

Пробирки из боросиликатного стекла, 18 × 150 *мм*, с отметками 2,5, 3,0 и 5,0 *мл*.

Пипетка 0,5 *мл* с делениями на сотые доли миллиметра.

---

[1] Американская фильтровальная бумага (не смешивать с чертежным ватманом). — *Прим. ред.*

Фильтровальная бумага (ватман № 50). Большие листы диаметром 50 *см*.

Ушная спринцовка для взрослых (резиновый шприц).

Экстрактор Стивенса. См. «Специальная аппаратура».

Эталонный раствор никеля 0,01-процентный. 0,01 *г* чистого никеля растворяют в 10 *мл* 6 н. HNO_3 и разбавляют водой до 100 *мл*.

Приготовление эталонов окрашенных зон

Окраски, получаемые на окрашенных зонах, зависят от присутствия в растворе ионов, оказывающих модифицирующее действие, в частности ионов Fe и Al. Вследствие этого необходимо приготовлять эталонные окрашенные зоны (употребляемые для сравнения) из растворов, содержащих те же ионы, которые присутствуют в анализируемых растворах.

Раствор пробы. В стакане из стекла пирекс сплавляют 7 *г* пробы с весьма низким содержанием Ni и 35 *г* бисульфата калия. Расплав охлаждают, прибавляют 27 *г* лимоннокислого натрия и 100 *мл* деминерализованной воды и выварывают на паровой бане до дезинтеграции спекшегося куска. Смесь охлаждают, разбавляют до 200 *мл* и фильтруют через фильтровальную бумагу ватман № 50.

Эталонные растворы никеля. Серию эталонных растворов Ni готовят, прибавляя соответствующие объемы эталонного раствора Ni из микробюретки к 3 *мл* раствора пробы. Сюда же добавляют раствор аммиака до тех пор, пока полоска лакмусовой бумаги, опущенная в раствор, не посинеет. Смесь разбавляют до 5 *мл*. Содержание Ni в эталонных растворах меняется в интервале от 0,3 *γ/мл* микрограммов Ni в миллилитре, что соответствует 0,0015% Ni в 0,1 *г* пробы[1] до 40 *γ/мл*, что соответствует 0,2% Ni.

С помощью реактивной бумаги с диметилглиоксимом получают окрашенные зоны, пользуясь 0,2 *мл* каждого эталонного раствора. Серию окрашенных зон помещают на картон и покрывают полоской целлофана. Каждая зона обозначается цифрой, указывающей соответствующее содержание Ni в процентах. Из каждой новой партии реактивной бумаги готовят новые эталоны.

Проведение анализа

Приготовление раствора пробы. 0,1 *г* пробы сплавляют в пробирке с 0,5 *г* (или с содержимым одной ложки из люцита на

[1] Указание на весовое количество пробы (0,1 *г*) совершенно излишне, поскольку процентное содержание характеризует любое количество пробы, — *Прим. ред.*

0,5 *мл*) бисульфата калия до получения темнокрасного расплава. При остывании пробирки ее вращают для того, чтобы расплавленный материал кристаллизовался тонким слоем на ее стенках. В остывшую пробирку вносят 3 *мл* 13,3-процентного раствора лимоннокислого натрия и содержимое пробирки нагревают до расплавления. После охлаждения прибавляют такое количество раствора аммиака, чтобы полоска лакмусовой бумаги, опущенной в раствор, посинела, и разбавляют водой до 5 *мл*. Пробирку с раствором пробы присоединяют к экстрактору Стивенса; в верхнюю часть экстрактора вводят резиновый шприц и, создав перепад давления, оставляют экстрактор стоять до тех пор, пока не отфильтруется достаточно большая аликвотная часть раствора.

Определение никеля. Полоску реактивной бумаги с диметилглиоксимом помещают в прорезь хромографа (фиг. 1), предназначенную для ввода реактивной бумаги. Кран поворачивают для соединения установочной груши с соединительной трубкой; грушу сжимают так, чтобы вода поднялась до верхней отметки, и плотно прижимают головку фильтра к реактивной бумаге. 0,2 *мл* отфильтрованного раствора образца помещают на дно головки фильтра и поворачивают кран, чтобы соединительная трубка была соединена с капилляром. После того как весь раствор пройдет сквозь реактивную бумагу, кран поворачивают, соединяя тем самым установочную грушу с соединительной трубкой. Головку фильтра поднимают на такую высоту, чтобы она освободилась от реактивной бумаги. Последнюю вытягивают через прорезь до тех пор, пока полученная окрашенная зона не выйдет за пределы головки фильтра, и на реактивной бумаге рядом с окрашенной зоной пишут номер пробы. Уровень столба жидкости устанавливают на верхней отметке и испытание ведут, как описано выше, раствором следующей пробы. После высыхания окрашенных зон цвет их сравнивают с цветом эталонных зон на цветной шкале.

Хранение окрашенных зон. Полоски реактивной бумаги с окрашенными зонами после высыхания приклеивают лицевой стороной на полосы целлофана несколько большей длины и раскладывают между страницами блокнота. Хранимая таким образом цветная шкала не изменялась сколько-нибудь существенно за период свыше двух лет.

ХРОМОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕДИ В ПОЧВАХ И ПОРОДАХ

Этот метод описан у Стивенса и Лэкина [23] и представляет собой другой пример определения содержания металлов при помощи хромографа. Данному методу свойственны погрешности

двух типов, которые могут повести к заниженным данным о содержании металла в пробе: 1) недостаточная полнота реакции при сплавлении с бисульфатом и 2) случайное чрезмерное осаждение квасцов из водного раствора сплава. Тем не менее метод дает удовлетворительные результаты при анализе проб почв и пород с содержанием Cu от 0,0010 до 0,1500%. За день можно произвести более 40 определений; полученные результаты отличаются от установленных при спектрофотометрических методах не свыше, чем на 40%. Данный метод пригоден для быстрого анализа большого числа образцов, если не требуется большой точности, и употребляется при геохимической разведке.

Реактивы и аппаратура

Бисульфат калия. См. «Определение никеля».

Раствор лимоннокислого натрия. 13,3-процентный. 133 *г* лимоннокислого натрия растворяют в 500 *мл* деминерализованной воды и разбавляют до одного литра.

Раствор аммиака концентрированный, квалификации «химически чистый».

Лакмусовая бумага красная.

Уксусная кислота 50-процентная. 25 *мл* ледяной уксусной кислоты (х. ч.) разбавляют до 50 *мл* деминерализованной водой.

Вода. Водопроводную воду пропускают через деминерализатор с ионообменной смолой.

Рубеановодородная кислота (дитиоксамид) 2-процентная. 2 *г* рубеановодородной кислоты растворяют в 100 *мл* ацетона. Приготовляют по мере надобности.

Реактивная бумага с рубеановодородной кислотой. Листы фильтровальной бумаги ватман № 50 опускают в 2-процентный раствор рубеановодородной кислоты в ацетоне; скорость опускания бумаги должна быть несколько выше скорости распространения растворителя в бумаге, чтобы избежать неравномерного распределения реактива. Листы бумаги слегка сушат между чистыми листами фильтровальной бумаги и затем дают им полностью высохнуть. После этого процесс повторяют. Внешние края срезают и сухую реактивную бумагу нарезают на полосы шириной 11 *мм* ($^{7}/_{16}$ дюйма). При обращении с бумагой необходимо быть осторожным, так как то количество Cu, которое может быть внесено пальцами, является достаточным для реакции с рубеановодородной кислотой на реактивной бумаге, что может вызвать черные пятна рубеановой меди. Реактивная бумага стабильна в течение нескольких месяцев. Более подробно метод приготовления реактивной бумаги описан у Кларка и Герменса [4].

Эталонный раствор меди. 0,2 *г* чистых невыветрившихся кристаллов медного купороса ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) растворяют в воде, добавляют такое количество серной кислоты, чтобы конечная кислотность была равна примерно 0,1, и разбавляют до 500 *мл*; 1 *мл* этого раствора содержит 100 γ Cu.

Аппаратура. См. «Определение никеля».

Приготовление эталонов окрашенных зон. Окраска зон, получаемых с рубеановодородной кислотой, изменяется, если в растворе присутствуют некоторые ионы, например Fe и Al. Вследствие этого необходимо готовить эталоны, употребляемые для сравнения, из растворов, содержащих те же ионы, которые присутствуют в анализируемых растворах.

Раствор пробы. Получение раствора пробы ведут тем же способом, как было указано при определении Ni.

Эталонные растворы меди. Серию эталонных растворов Cu готовят путем добавления к 3 *мл* раствора пробы соответствующих объемов эталонного раствора Cu из микробюретки. Раствор аммиака добавляют до посинения опущенной в раствор полоски лакмусовой бумаги. Смесь разбавляют до 5 *мл* с помощью деминерализованной воды и добавляют 1 *мл* 50-процентной уксусной кислоты. Содержание Cu в растворах лежит в интервале от 0,167 γ/*мл*, что соответствует 0,0010% Cu, до 25 γ/*мл*, что соответствует 0,15% Cu. Содержание Cu в эталонных растворах должно быть установлено таким, чтобы последующие эталоны отличались друг от друга примерно на 30%.

Для приготовления эталонных окрашенных зон берут по 0,2 *мл* каждого эталонного раствора и реактивную бумагу с рубеановодородной кислотой. Полученную серию окрашенных зон помещают на картон и покрывают полоской целлофана. Из каждой партии реактивной бумаги следует готовить новые эталоны.

Проведение анализа

Приготовление раствора пробы. 0,1 *г* пробы сплавляют с 0,5 *г* бисульфата калия (или с содержимым ложки из люцита на 0,5 *мл*) в пробирке 18 × 150 *мм* до получения тусклокрасного неподвижного расплава. Остывающую пробирку следует вращать, чтобы расплавленный материал кристаллизовался тонким слоем на стенках. В остывшую пробирку вносят 3 *мл* 13,3-процентного раствора лимоннокислого натрия и кипятят до измельчения сплава. Смесь охлаждают, добавляют раствор аммиака до посинения опущенной в раствор лакмусовой бумаги. После этого разбавляют до 5 *мл* водой и добавляют 1 *мл* 50-процентной уксусной кислоты. Пробирку присоединяют к экстрактору Стивенса, в верхнюю часть экстрактора вводят шприц и, создав

перепад давлений, оставляют стоять до тех пор, пока не отфильтруется достаточно большая аликвотная порция раствора.

Определение меди. Пользуясь 0,2 *мл* раствора пробы, в хромографе получают окрашенную зону на реактивной бумаге с рубеановодородной кислотой тем же методом, как было описано для Ni. После того как окрашенные зоны высохнут, цвет их сравнивают с цветной шкалой, полученной для эталонных количеств рубеаната меди. Для того чтобы сохранить полученные окрашенные зоны для дальнейших сравнений, сухую полосу реактивной бумаги с окрашенными зонами приклеивают лицевой стороной на полосы целлофана несколько большей длины и раскладывают между страницами блокнота.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОБАЛЬТА В ПОЧВАХ И ПОРОДАХ

Метод определения Co в почвах и породах описан Альмондом и Блумом [1]. Этот метод пригоден для определения содержания Co в почвах, в которых присутствует от 0,001 до 0,04% этого металла. Как правило, содержание, определяемое методом, применяемым в полевых условиях, отличается от данных, полученных лабораторными способами не более чем на 40%. Кислотность раствора образца должна быть тщательно установлена для предотвращения помех со стороны Fe и для обеспечения полноты осаждения соединения кобальта. Co осаждается β-нитрозо-α-нафтолом в хромографе, и после фильтрования полученную таким образом окрашенную зону сравнивают со стандартной серией окрашенных зон. Один лаборант может произвести около 25 определений в день. Этот метод с успехом применяется при геохимической разведке.

Реактивы и аппаратура

β-Нитрозо-α-нафтол 0,01-процентный. 0,01 *г* β-нитрозо-α-нафтола растворяют в 100 *мл* воды, к которой было прибавлено четыре капли раствора 1 н. NaOH.

Гидрат окиси натрия 1 н. 40 *г* едкого натра растворяют в воде и разбавляют до одного литра.

Бисульфат калия квалификации «химически чистый», порошкообразный.

Раствор лимоннокислого натрия 50-процентный. 50 *г* $Na_3C_6H_5O_7 \cdot 5{,}5H_2O$ растворяют в воде и разбавляют до 100 *мл*.

Лакмусовая бумага красная.

Буферный раствор буры, pH около 6,5. 19 *г* $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ растворяют в одном литре воды и добавляют 17 *мл* соляной кислоты 1 : 1.

Серная кислота 1 н. 23,5 *мл* концентрированной серной кислоты добавляют примерно к 500 *мл* воды и разбавляют до одного литра.

Эталонный раствор кобальта 0,01-процентный. 0,04 *г* $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ растворяют в воде, добавляют 1 *мл* соляной кислоты 1 : 1 и разбавляют до 100 *мл*. Из этого основного раствора приготовляют более разбавленные растворы.

Вода. Водопроводную воду пропускают через деминерализатор с ионообменной смолой.

Бензиновая печь.

Штатив для сплавления и экстракции. См. «Специальная аппаратура».

Экстрактор Стивенса. См. «Специальная аппаратура».

Пробирки из стекла пирекс 16 × 150 *мм* с делениями на 10 *мл*.

Весы. Можно пользоваться торсионными (крутильными) весами с чувствительностью 2 *мг*.

6 шприцев резиновых большого размера.

Пипетки: 2 — 0,5 *мл* серологические,
2 — 2,0 *мл* объемные,
2 — 5,0 *мл* объемные.

Фильтровальная бумага. Ватман № 50, нарезанная полосами шириной 11 *мм* (7/16 дюйма) .

Ступка и пестик из муллита. Внешний диаметр ступки 75 *мм*.

Хромограф. См. «Специальная аппаратура».

Приготовление эталонов окрашенных зон

Серию окрашенных зон, соответствующих содержанию Co в почве в интервале от 0,001 до 0,04%, готовят следующим образом: к ряду образцов почвы, не содержащей Co, весом по 0,1 *г* прибавляют 0,1, 3, 5, 8, 10, 20 и 40 γ Co из эталонного раствора. Полученные смеси выпаривают досуха на паровой бане. Прибавляют флюс, сплавляют и готовят эталоны описанным ниже способом. Сухую бумагу с окрашенными зонами помещают на картон и покрывают полоской целлофана; рядом пишут содержание кобальта в *мг/л*.

Проведение анализа

0,1 *г* тонкоизмельченной пробы почвы или породы смешивают в пробирке с 0,4 *г* порошкообразного бисульфата калия и сплавляют в течение 5 мин. Пробирку охлаждают, вращая ее таким образом, чтобы расплав застыл в виде тонкого слоя на ее

стенках. Прибавляют 5 *мл* раствора лимоннокислого натрия и нагревают на кипящей водяной бане до измельчения расплава. В пробирку вводят небольшую полоску лакмусовой бумаги и добавляют по каплям 1 н. NaOH до посинения бумаги. Прибавляют 2 *мл* буферного раствора буры и достаточное количество 1 н. серной кислоты до получения кислого на лакмус раствора. Разбавляют до 10 *мл* деминерализованной водой. Пробирку соединяют с экстрактором Стивенса и содержимое ее засасывают с помощью шприца. В прорезь хромографа вводят полосу фильтровальной бумаги, затягивают муфту, плотно прижимают головку фильтра к фильтровальной бумаге и устанавливают уровень воды у основания соединительной трубки. 0,2 *мл* профильтрованного раствора пробы вносят в головку фильтра хромографа и добавляют 0,1 *мл* β-нитрозо-α-нафтола. Установочную грушу сжимают и открывают кран, соединяя головку фильтра с грушей; при помощи груши устанавливают уровень воды у верхней отметки. Кран поворачивают, соединяя соединительную трубку с капилляром. После завершения фильтрования на окрашенную зону наносят одну каплю 1 н. серной кислоты и вновь дают жидкости стечь. Головку фильтра снимают, рядом с окрашенной зоной, полученной на бумаге, пишут номер пробы, полосу бумаги вынимают и дают ей высохнуть. Цвет окрашенной зоны сравнивают с цветом эталонов.

Детали хромографа, соприкасающиеся с фильтровальной бумагой, следует вымыть и высушить для удаления следов кислоты. При работе с пробами, содержащими свыше 0,0400% кобальта, испытуемые растворы следует разбавлять.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛИБДЕНА В ПОЧВАХ И ПОРОДАХ

Подробное описание этого метода дано у Уорда [24]. Описанный ниже метод может быть использован без каких-либо видоизменений для определения от 0,0001 до 0,0032% Mo в почвах и породах. Данные, приведенные в оригинальной статье, показывают, что параллельные определения для проб, содержащих менее 0,0010% Mo, отличаются друг от друга не более чем на 10%. Сплавление с карбонатом и последующее выщелачивание водой практически удаляет все железо и другие элементы, гидроокиси которых нерастворимы. Искажения, вносимые присутствием вольфрама, устраняют путем прибавления к испытуемому раствору виннокислой соли. Экстрагирование изопропиловым эфиром отделяет Mo от прочих элементов, мешающих определению.

Ничтожное количество Mo, определяемое в навеске 0,025 *г* почвы или породы, реагирует в восстановительных условиях с родан-ионом, образуя ион комплексного соединения, окрашенный

в янтарный цвет, который мало заметен в водном растворе относительно большого объема. Ион комплексного соединения является, однако, более растворимым в некоторых органических растворителях, чем в воде, и может быть извлечен изопропиловым эфиром и концентрирован в весьма небольшом объеме этого эфира. Если экстрагирование проводят в обычной пробирке, то эфир отделяется в виде узкого слоя над водным раствором образца. Благодаря этому можно определить Mo в водном растворе даже при концентрации Mo 0,005 *γ/мл*. Этот простой и быстрый метод позволяет произвести за день более 30 определений, что особенно ценно для геолога-разведчика.

Реактивы и аппаратура

Флюс. Смесь равных по весу частей карбоната натрия и азотнокислого калия, измельченная до полного прохождения через шелковое сито 80 меш, тщательно перемешанная и вновь просеянная.

Натрий виннокислый чистый.

Роданистый калий 5-процентный раствор. 10 *г* KSCN растворяют в 200 *мл* воды.

Хлористое олово 10-процентное. 10 *г* $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ растворяют в 100 *мл* 2 н. соляной кислоты. Для повышения стабильности раствора добавляют металлическое олово. Свежие растворы следует готовить еженедельно.

Эталонный раствор молибдена 0,01-процентный. 0,075 *г* чистого MoO_3 растворяют в 1 н. NaOH, разбавляют с водой, подкисляют 1 н. соляной кислоты и разбавляют водой до 500 *мл*. Этот раствор содержит 100 *γ/мл* Mo.

Эталонный раствор молибдена 0,0001-процентный. Готовят ежедневно (по меньшей мере за один час до употребления) путем прибавления одного миллилитра 0,01-процентного раствора и 50 *мл* воды и разбавления до 100 *мл*.

Соляная кислота концентрированная, химически чистая.

Азотнокислый калий. 1 н. раствор 10 *г* KNO_3 растворяют в 100 *мл* воды.

Изопропиловый эфир, химически чистый или обычный, но не содержащий перекисей. При отсутствии специальной упаковки все безводные эфиры обладают склонностью к образованию взрывоопасных перекисей. Перекиси изопропилового эфира мешают описанному выше определению Mo. Для проверки на присутствие перекисей 5 *мл* эфира встряхивают с 5 *мл* подкисленного водного раствора иодистого калия. Если раствор иодистого калия окрашивается в желтый цвет средней интенсивности, обусловленный выделением свободного иода за счет

перекисей, то это означает, что эфир содержит значительное количество перекисей и для анализа не годен. В начале того дня, когда эфир будет использован для анализа, эфир, не содержащий перекисей, встряхивают с таким объемом равных количеств раствора двухлористого олова и тиоцианата калия, который равен 1/10 объема эфира.

Индикатор (фенолфталеин) 1-процентный, 1 *г* фенолфталеина растворяют в 100 *мл* спирта.

Ложка из люцита. Изготовленная из стержня люцита с углублением на 0,25 *мл* (диаметром 7 *мм*, глубиной 6,5 *мм*), высверленным вблизи одного из концов стержня.

Ступка и пестик из муллита. Внешний диаметр ступки равен 75 *мм*.

Сито 80 меш.

Кисточка из верблюжьего волоса, длина волосков равна 18 *мм*.

Маленький шпатель с длиной лезвия 50 *мм*.

Мерная колба на 100 *мл* из стекла пирекс с пробкой.

20 пробирок 16 × 150 *мм* с делениями по 5 *мл* из стекла пирекс.

Пробирки из стекла пирекс 16 × 150 *мм* без делений. Для каждого определения нужна одна пробирка.

Три серологические пипетки на 1 *мл* с делениями по 0,1 *мл*.

Две серологические пипетки на 1 *мл* с делениями по 0,01 *мл*.

Серологическая пипетка по 10 *мл* с делением по 1,0 *мл*.

Штатив для экстракции и сплавления. См. «Специальная аппаратура».

Весы торсионные (крутильные) с чувствительностью 2 *мг*.

Экстракторы Стивенса. См. «Специальная аппаратура».

Бензиновая печь.

Вода. Водопроводную воду пропускают через деминерализатор с ионообменной смолой.

Корковые пробки для пробирок.

Штатив для сплавления. См. «Специальная аппаратура».

Проведение анализа

Приготовление раствора пробы. 0,1 *г* тонкоизмельченного материала пробы тщательно перемешивают с 0,5 *г* флюса. Смесь переносят в пробирку без делений и осторожно постукивают по пробирке для того, чтобы снять частицы пробы с ее стенок. Про-

бирку помещают в штатив и, вращая, нагревают над бензиновой печью до сплавления. Обычно для этого требуется от 4 до 5 мин. После того как началась реакция, пробирка наполняется коричневыми парами двуокиси азота за счет разлагающегося азотнокислого соединения. По завершении сплавления пробирки вынимают из нагревательного штатива, помещают в штатив для хранения и дают им остыть. Во время остывания пробирок верхнюю часть металлической камеры бензиновой печи заполняют примерно наполовину водой. Штатив для сплавления помещают над водяной баней. Печь разжигают и воду доводят до кипения. Пипеткой отбирают по 4 *мл* деминерализованной воды, которую вводят в каждую пробирку, и помещают пробирки в кипящую воду.

Через 3 мин. пробирки присоединяют к экстракторам Стивенса, закрытым корковой пробкой, и оставляют в кипящей водяной бане на 3 мин. или до тех пор, пока из нижней части экстракторов не начнут свободно подниматься пузырьки воздуха. После этого пробирки вынимают из водяной бани и помещают в обыкновенный штатив для остывания. Во время остывания пробирок прозрачный фильтрат, образовавшийся при экстрагировании водой сплавленной массы, стекает в экстрактор. 1 *мл* фильтрата, соответствующий 0,025 *г* пробы, переносят в чистую пробирку с делениями. Добавляют одну каплю индикатора и по каплям 1 н. соляную кислоту до исчезновения красной окраски раствора. При этом надо избегать введения избытка кислоты. Затем в фильтрате растворяют 0,2 *г* виннокислого натрия, отобранного ложкой из люцита на 0,25 *мл*, и добавляют воду до метки 5 *мл*.

Таблица 6

Эталон	Необходимый объем эталона, *мл*	Содержание Mo, *мг*
а	0,03	0,03
б	0,05	0,05
в	0,08	0,08
г	0,15	0,15
д	0,20	0,20
е	0,30	0,30
ж	0,40	0,40
з	0,50	0,50
и	0,65	0,65
к	0,80	0,80

Приготовление эталонов. Пипеткой вносят в пробирки необходимое количество 0,0001-процентного эталонного раствора, как указано в табл. 6.

В каждую пробирку вносят 0,5 *мл* 1 н. азотнокислого калия, одну ложку из люцита на 0,25 *мл* виннокислого натрия, добавляют около 2 *мл* воды, встряхивают до получения прозрачного раствора и разбавляют до 5 *мл* водой.

Анализ. К подготовленному раствору образца и к каждому эталону добавляют по 0,5 *мл* концентрированной соляной

кислоты и встряхивают для выделения двуокиси углерода. Добавляют 0,3 *мл* 5-процентного раствора роданистого калия и 0,5 *мл* хлористого олова; после каждого добавления раствор опять встряхивают. Раствор оставляют стоять в течение 0,5—1 мин., добавляют 0,3 *мл* изопропилового эфира и вновь энергично встряхивают. Каждую пробирку закрывают пробкой во избежание улетучивания эфира. Наблюдают за возникновением органического слоя, окрашенного в янтарный цвет, поместив пробирку на белом фоне, сравнивая с цветом эталонного раствора. Умножают число, выражающее количество Mo в γ, установленное для испытуемого раствора пробы, на 40 и получают результат в γ Mo на 1 *кг* пробы [1].

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СВИНЦА В ПОЧВАХ И ПОРОДАХ

Способ определения следов Pb в почвах и породах основан на методе, применявшемся Альмондом и Моррисом [2]. Однако было установлено, что при выпаривании пробы в присутствии азотной кислоты происходит более полное растворение Pb, чем при экстрагировании, применявшемся Альмондом и Моррисом, и именно этот способ и может быть использован в дальнейшем. Для определения Pb в образцах, содержащих его в количестве от 0,001 до 0,1%, следует пользоваться навеской в 0,1 *г*. Определение Pb производят с помощью дитизона в присутствии цианида, обеспечивающего образование комплексных соединений других металлов, способных к реакции с дитизоном.

Образование продукта окисления за счет встряхивания водного раствора пробы с дитизоном в присутствии ионов цитрата, $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ и цианида является основной причиной ошибок, но эти ошибки могут быть частично устранены путем разбавления аликвотной части раствора и употребления свежеприготовленного дитизона. При проведении параллельных анализов результаты их отличаются друг от друга не более чем на 20% и, как правило, полученные значения содержания Pb отличаются от установленных в лабораторных условиях менее, чем на 50%. Один лаборант может произвести за день около 35 определений. Метод этот употребляется при геохимической разведке.

Реактивы и аппаратура

Цианистый калий 10-процентный. 50 *г* KCN растворяют в 75 *мл* воды и последовательно встряхивают с неболь-

[1] В пробирке с раствором, подготовленным к испытанию, содержится 0,025 *г* пробы (см. *Приготовление раствора пробы*). Умножая полученную величину содержания Mo на 40, определяем число γ Mo в 1 *г* или, что то же, число *мг* в 1 *кг* пробы. — *Прим. ред.*

шими порциями 0,1-процентного раствора дитизона в четыреххлористом углероде до окраски слоя четыреххлористого углерода в зеленый цвет. Избыток дитизона, растворенного в водном слое, извлекают последовательными порциями хлороформа и последний отбрасывают. Конечная вытяжка должна быть бесцветной. Раствор разбавляют деминерализованной водой до 500 *мл*.

Цианистый калий 0,1-процентный. В мерный цилиндр на 100 *мл* вводят 50 *мл* деминерализованной воды, прибавляют около 1 *мл* 10-процентного раствора цианистого калия и доливают воду до объема 100 *мл*.

Раствор лимоннокислого аммония 10-процентный. 100 *г* $(NH_4)_2 \cdot HC_6H_5O_7$ растворяют примерно в 400 *мл* деминерализованной воды. Раствор встряхивают с последовательными порциями 0,01-процентного раствора дитизона до приобретения слоем четыреххлористого углерода зеленой окраски. Избыток дитизона, растворенный в водной фазе, извлекают встряхиванием с последовательными порциями хлороформа и последний отбрасывают. Конечная вытяжка должна быть бесцветной. Водную фазу разбавляют до 1 *л*.

Раствор аммиака 1 н. 70 *мл* концентрированного раствора аммиака разбавляют водой до 1 *л*.

Дитизон (дифенилтиокарбозон) 0,01-процентный (вес/объем). 0,01 *г* дитизона растворяют в 100 *мл* четыреххлористого углерода.

Дитизон 0,001-процентный. 10 *мл* 0,01-процентного раствора дитизона разбавляют четыреххлористым углеродом до 1 *л*. Раствор готовят ежедневно и сохраняют в склянке из стекла пирекс, обернутой темной бумагой.

Эталонный раствор свинца 0,01-процентный. 0,016 *г* сухого азотнокислого свинца растворяют в 100 *мл* раствора, содержащего одну каплю концентрированной азотной кислоты. Этот раствор содержит 100 γ Pb в 1 *мл*.

Эталонный раствор свинца 0,001-процентный. 10 *мл* 0,01-процентного раствора свинца добавляют примерно к 50 *мл* 1 н. азотной кислоты и объем доводят 1 н. азотной кислотой до 100 *мл*. Этот раствор содержит 100 γ Pb в 1 *мл*.

Азотная кислота концентрированная.

Азотная кислота 1 : 3. Один объем концентрированной азотной кислоты добавляют к трем объемам воды.

Вода. Водопроводную воду пропускают через деминерализатор (водоумягчитель) с ионообменной смолой.

Индикатор тимоловый синий 0,04-процентный. 0,04 *г* натриевой соли растворяют в 100 *мл* воды.

Штатив для экстракции и сплавления. (См. «Специальная аппаратура».)

Ступка и пестик из муллита, диаметр ступки 75 *мм*.

Торсионные (крутильные) весы с чувствительностью 2 *мг*.

Газолиновая печь.

Сито 80 меш.

Серологическая пипетка 0,1 *мл* с делениями по 0,01 *мл*.

Серологическая пипетка 1 *мл* с делениями 0,1 *мл*.

Серологическая пипетка 5 *мл* с делениями 0,1 *мл*.

Две объемные пипетки 5 *мл*.

Объемная пипетка 10 *мл*.

30 пробирок из стекла пирекс 18 × 150 *мм* с делениями по 2 и 10 *мл*.

6 цилиндров с делениями и стеклянными пробками емкостью 100 *мл*.

Три делительные воронки типа Сквибба на 125 *мл*.

30 экстракторов Стивенса. См. «Специальная аппаратура».

Проведение анализа

Экстрагирование. 0,1 *г* тонкоизмельченной пробы помещают в пробирку из стекла пирекс. Одновременно можно готовить 8 образцов. Прибавляют 2 *мл* 1 + 3 азотной кислоты и некоторое время выжидают до прекращения шипения за счет выделяющейся CO_2. Пробирку соединяют с экстрактором Стивенса и осторожно кипятят в течение 30 мин. После этого пробирку охлаждают; во время охлаждения происходит фильтрование раствора в экстрактор.

Определение свинца. Отфильтрованный раствор переносят в чистую пробирку и разбавляют водой до метки 10 *мл*. Пробирку встряхивают и 5 *мл* раствора переносят в делительную воронку из стекла пирекс на 125 *мл*. Прибавляют 5 *мл* 10-процентного раствора лимоннокислого аммония, две капли индикатора тимолового синего и такое количество 1 н. раствора аммиака, чтобы цвет раствора стал заметно желтым. Прибавляют 10-процентный раствор цианистого калия до посинения всего раствора (pH около 8,5). Прибавляют 5 *мл* 0,001-процентного свежеприготовленного раствора дитизона и осторожно встряхивают в течение 5 сек. Нижний слой (четыреххлористый углерод) спускают в мерный цилиндр из стекла пирекс емкостью 100 *мл* со стеклянной пробкой, содержащий 10 *мл* 0,1-процентного раствора цианистого калия. Затем смесь встряхивают в течение 3 сек. Непрореагировавший дитизон находится в водном слое, в то время как окрашенный в розовый цвет дитизон свинца находится в слое четыреххлористого углерода. С помощью эталонов, приготовленных аналогичным образом, определяют количество присутствующего Pb.

1 γ Pb дает слабое, но заметное розовое окрашивание, соответствующее 0,002% Pb в исходной пробе; если Pb присутствует в количестве свыше 3 γ, визуальная оценка затруднительна. Если первая отобранная порция раствора не дает окрашивания, соответствующего нужному интервалу, определение следует повторить до получения удобной для оценки окраски, пользуясь большей или меньшей аликвотной частью раствора.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕРЕБРА В ПОЧВАХ И ПОРОДАХ

Приведенный ниже метод определения следов Ag в почвах и породах подробно описан Альмондом, Стивенсом и Лэкином [3]. Пользуясь образцом в 0,5 *г*, можно определить серебро в количестве от 0,0002 до 0,0020%. Благородные металлы, а также Hg и Cu реагируют с реактивом, но условия испытания сводят их воздействие к минимуму. Hg удаляется вместе с органическими веществами во время сжигания образца. Азотная кислота, применяемая для экстракции, окисляет $Cu^{\cdot}$ и $Cu^{\cdot\cdot}$ и не оказывает сильного растворяющего действия на Au.

Ag отделяют от окрашенных ионов в растворе в азотной кислоте, собирая серебрянную соль *п*-диметиламинобензальроданина на поверхности раздела водной спиртовой фазы (амиловый спирт), водную вытяжку отбрасывают. Этот осадок Ag в дисперсном состоянии фильтруют через хромограф для получения окрашенного пятна. Интенсивность окрашивания этого пятна на фильтровальной бумаге является мерой содержания Ag в исходной пробе. Один лаборант может произвести около 20 анализов в день. Как правило, результаты параллельных определений отличаются друг от друга не более, чем на $\pm$ 40%. Метод этот пригоден для геохимической разведки.

Реактивы и аппаратура

Лимоннокислый аммоний 25-процентный. 25 *г* лимоннокислого аммония $(NH_4)_2HC_6H_5O_7$ растворяют в деминерализованной воде и разбавляют до 100 *мл*. Раствор встряхивают с амиловым спиртом в делительной воронке на 250 *мл* и оставляют стоять на 4 часа. Раствор лимоннокислой соли отделяют от твердых частиц, находящихся на поверхности раздела с амиловым спиртом, и отбрасывают амиловый спирт и твердые частицы. Эту процедуру повторяют, пока на поверхности раздела не будут более появляться твердые частицы.

Вода. Водопроводную воду пропускают через деминерализатор (водоумягчитель) с ионообменной смолой.

Азотная кислота концентрированная, химически чистая.

Концентрированный раствор аммиака, химически чистый.

Уксусная кислота ледяная, химически чистая.

п-Диметиламинобензальроданин 0,05-процентный. 0,05 *г* этого вещества растворяют в 100 *мл* ледяной уксусной кислоты.

Амиловый спирт с температурой кипения 136—138°.

Этиловый спирт 35-процентный.

Эталонный раствор серебра (*А*) 0,01-процентный. 0,016 *г* азотнокислого серебра, высушенного при 110°, растворяют в 100 *мл* 1 н. раствора аммиака.

Эталонный раствор серебра (*Б*) 0,001-процентный. 10 *мл* раствора *А* переносят в мерную колбу на 100 *мл*, содержащую около 50 *мл* 1 н. раствора аммиака и доливают до метки 1 н. раствором аммиака. Раствор тщательно перемешивают путем встряхивания колбы.

Эталонный раствор серебра (*Б*) 0,0001-процентный. 10 *мл* раствора *Б* переносят в мерную колбу на 100 *мл*, содержащую около 50 *мл* 1 н. раствора аммика и доливают до метки 1 н. раствором аммиака. Раствор тщательно перемешивают встряхиванием колбы.

100 экстракторов Стивенса. См. «Специальная аппаратура».

20 делительных воронок на 60 *мл* типа Сквибба.

6 стеклянных хромографов. См. «Специальная аппаратура».

100 пробирок из стекла пирекс 16 × 150 *мм*.

Бензиновая печь.

Электроплитка на 110 вольт переменного тока с приспособлением для температурного контроля с поверхностью нагрева 152 × 152 *мм*.

Шведская фильтровальная бумага Мунктелль № 0А, нарезанная полосками шириной 11 *мм*.

Весы, торсионные (крутильные) с чувствительностью 2 *мг*.

40 фарфоровых тиглей № 0 высоких.

Лакмусовая бумага синяя.

Серологическая пипетка на 1 *мл* с делениями по 0,01 *мл*.

Серологическая пипетка на 10 *мл* с делениями по 0,1 *мл*.

3 мерных цилиндра на 5 *мл* из стекла пирекс.

Мерный цилиндр на 10 *мл* из стекла пирекс.

Штатив для экстракции и плавления. См. «Специальная аппаратура».

Ступка и пестик из муллита. Внешний диаметр ступки 75 *мм*.

Сито 80 меш.

Промывалка на 250 *мл* из полиэтилена.

Палочка из стекла пирекс длиной 150 *мм*.

Приготовление эталонов окрашенных зон

Серию окрашенных зон, отображающих содержание Ag в интервале от 0 до 0,0024%, готовят следующим образом: 8 тиглей помечают буквами от «а» до «з» включительно и в каждый из них вводят 0,5 *г* тонкоизмельченной пробы почвы или породы, не содержащей Ag, и прокаливают 10 мин. После этого тигли охлаждают и в каждый тигель вносят эталонный раствор *А*, *Б* или *В* в количествах, указанных в табл. 7.

Таблица 7

Проба	Эталонный раствор *Б*, *мл*	Эталонный раствор, *В*, *мл*	Ag, γ
а	—	—	0,0
б	—	0,1	0,1
в	—	0,3	0,3
г	—	0,6	0,6
д	0,1	—	1,0
е	0,3	—	3,0
ж	0,6	—	6,0
з	1,2	—	12,0

Содержимое тиглей выпаривают досуха. Добавляют по 10 *мл* концентрированной азотной кислоты и готовят эталонные окрашенные зоны, как описано выше. Зона «б» соответствует содержанию Ag в пробе в количестве 0,00002%, так как к 0,5 *г* пробы было добавлено 0,1 γ Ag.

Серии этих эталонов укрепляют на картоне и покрывают целлофаном. Каждый эталон обозначен количеством Ag, которому он соответствует.

Проведение анализа

Приготовление раствора пробы. 0,5 *г* пробы почвы или породы, измельченной до прохождения через сито 80 меш, помещают в фарфоровый тигель. Тигель нагревают 10 мин. примерно при 800° (темнокрасное каление). Затем тигель охлаждают, прибавляют 10 *мл* концентрированной азотной кислоты, ставят на

электроплитку, покрытую листом асбеста, и нагревают при низкой температуре (40—50°), так что после 12-часового выпаривания в тигле остается около 1,5 *мл* кислоты. Пробу выдерживают на плитке в течение ночи. После этого содержимое тигля переносят в пробирку 16 × 150 *мм*, промывая тигель концентрированной азотной кислотой. Пробирку плотно соединяют с экстрактором Стивенса и помещают в штатив для экстракции и сплавления. Штатив устанавливают над бензиновой печью и образец нагревают в течение 10 мин. После этого пробирку снимают с печи; при охлаждении раствор переходит в экстрактор.

Отделение и определение серебра. Отфильтрованный раствор переносят из экстрактора Стивенса в делительную воронку на 60 *мл*, в которой находится 10 *мл* деминерализованной воды. Экстрактор смывают 10 *мл* воды и соединяют промывные воды с вытяжкой в делительной воронке. Прибавляют 3 *мл* 25-процентного раствора лимоннокислого аммония, встряхивают для смешения и подщелачивают раствор по лакмусу, добавляя по каплям раствор аммиака. Пробу на лакмус производят частым окунанием стеклянной палочки в раствор и прикосновением мокрой палочки к неиспользованному участку полоски лакмусовой бумаги. Прибавляют 5 *мл* ледяной уксусной кислоты и 0,1 *мл* 0,05-процентного раствора *п*-диметиламинобензальроданина, тщательно перемешивают смесь и дают ей остыть. Прибавляют 3 *мл* амилового спирта, встряхивают в течение 30 сек. и оставляют стоять в течение 30 мин. для разделения фаз. Кран открывают и нижнюю часть водного слоя спускают до тех пор, пока от него не останется около 0,5 *мл*; прибавляют приблизительно 1 *мл* воды и нижний водный слой снова спускают, пока от него не останется около $^1/_2$ *мл*. Прибавляют 1 *мл* эталонного спирта и встряхивают для диспергирования осадка. В прорезь в головке хромографа вводят полосу фильтровальной бумаги и затягивают муфту для того, чтобы плотно прижать фильтровальную бумагу к обеим секциям трубки. Уровень водного столба при помощи груши доводят до верхней отметки и содержимое делительной воронки переносят в головку хромографа. Поворотом крана открывают путь к капилляру для стекания. По завершении фильтрования бумагу извлекают из хромографа и рядом с окрашенной зоной пишут номер пробы; сухую полосу бумаги покрывают полоской целлофана и помещают в блокнот. Цвет окрашенных зон на высохшей фильтровальной бумаге сравнивают с серией эталонов. По окончании анализа делительную воронку промывают азотной кислотой, 4 раза споласкивают водопроводной водой и, наконец, деминерализованной водой для удаления следов этилового спирта. Аналогичным образом следует промыть и головку фильтра хромографа.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОЛЬФРАМА В ПОЧВАХ

Подробное обсуждение этого метода произведено Уордом [25]. Описанный ниже способ можно применять без видоизменений для почв, содержащих 0,002—0,04% W; при изменении объема аликвотной части раствора, которая отбирается для определений, этот метод можно применять для анализа почв, содержащих от 0,0010 до 0,0800% W. Результаты анализов, полученные полевым методом для 12 из 14 образцов, отличались от результатов, установленных лабораторным методом, не более чем на 40%. Растворение в воде продукта сплавления с карбонатом обеспечивает отделение W от Fe, Ti и других элементов, гидроокиси которых нерастворимы. В дальнейшем экстрагирование изопропиловым эфиром подкисленного раствора пробы в восстановительных условиях и в присутствии роданида щелочного металла служит для отделения W от малых количеств Ta, U, P, B и V даже при содержании последнего до 1000 γ. Несмотря на то, что Cu реагирует с роданидом, образуя нерастворимый роданид меди, реакция эта не мешает рабочему методу определения W. Хотя большие количества Mo могут понизить точность данного метода за счет наложения окраски, повышение кислотности способствует обесцвечиванию роданида Mo и предотвращает возможные искажения.

Данный полевой метод требует самой несложной аппаратуры и минимальных количеств реактивов. При небольшой практике лаборант средней квалификации может определить содержание W не менее, чем в 30 пробах почвы в день почти в любых условиях. Этот метод может оказаться полезным для геохимической разведки.

Реактивы и аппаратура

Флюс. Смесь из пяти весовых частей карбоната натрия, четырех весовых частей хлористого натрия и одной весовой части азотнокислого калия измельчают до полного прохождения через шелковое сито 80 меш, тщательно перемешивают и вновь просеивают.

Роданистый калий 25-процентный. 25 *г* KSCN растворяют в воде и разбавляют до 100 *мл*.

Соляная кислота концентрированная, «чистая для анализа».

Хлористое олово. 10 *г* $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ растворяют в концентрированной соляной кислоте и разбавляют кислотой до 100 *мл*.

Эталонный раствор вольфрама 0,01-процентный (раствор *А*). 0,09 *г* $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ растворяют в воде и разбавляют до 500 *мл*. Раствор содержит 100 γ W в 1 *мл*.

Эталонный раствор вольфрама 0,0005-процентный (раствор *Б*).

Ввиду того что концентрация растворов W снижается при хранении, раствор *Б* следует готовить ежедневно, разбавляя 5 *мл* раствора *А* водой до 100 *мл* и тщательно перемешивая.

Изопропиловый эфир. Обычный или химически чистый эфир является пригодным, если он не содержит перекисей, наличие которых определяется способом, описанным выше при определении молибдена. Эфир, не содержащий перекисей, встряхивают со смесью равных количеств растворов хлористого олова и роданистого калия (объем смеси должен быть равен $^1/_{10}$ объема эфира) утром того дня, когда эфир будет использован.

Вода. Водопроводную воду пропускают через деминерализатор (водоумягчитель) с ионообменной смолой.

Ступка и пестик из муллита. Внешний диаметр ступки должен быть равен 75 *мл*.

Сито 80 меш.

Кисточка из верблюжьего волоса, длина волосков 18 *мм*.

Мерная колба на 100 *мл* из стекла пирекс со стеклянной пробкой.

20 пробирок из стекла пирекс (16 × 150 *мм*) с делениями по 5 *мл*. Пробирки из стекла пирекс (16 × 150 *мм*) без делений. Для каждого определения нужна одна пробирка.

Серологическая пипетка на 1 *мл* с делением по 0,01 *мл*.

Серологическая пипетка на 5 *мл* с делениями по 0,1 *мл*.

2 серологические пипетки на 5 *мл* с делениями по 0,1 *мл*.

Штатив для пробирок (на 20 пробирок).

Весы, торсионные (крутильные) с чувствительностью 2 *мг*.

Экстракторы Стивенса. См. «Специальная аппаратура».

Портативная бензиновая печь.

Штатив для сплавления. См. «Специальная аппаратура».

Водяная баня. Верхнюю часть резервуара бензиновой печи заполняют водой примерно на $^2/_3$ объема, получая хорошую водяную баню.

Штатив для экстракции и сплавления. Описанный выше круглый штатив, подходящий к верхней части резервуара газолиновой печи и служащий для поддерживания 16 пробирок.

Корковые пробки № 5 для пробирок.

Термометр 0—110° С.

Проведение анализа

Приготовление раствора пробы. Навеску в 0,25 *г* тонкоизмельченной пробы помещают в пробирку. По пробирке осторожно постукивают для того, чтобы частицы пробы отстали от стенок; добавляют 1,25 *г* флюса. Образец перемешивают с флюсом, постукивая по пробирке и вращая ее. Пробирку помещают в штатив для сплавления под бензиновой печью и содержимое пробирки сплавляют в течение 5—6 мин. Пробирку периодически вращают для лучшего сплавления. По завершении сплавления пробирку вынимают из штатива и дают ей остыть. С помощью пипетки вводят в пробирку 5 *мл* деминерализованной воды и помещают в кипящую водяную баню на 3 мин. Затем пробирку соединяют с экстрактором Стивенса и оставляют ее в кипящей водяной бане еще в течение 3 мин. или до тех пор, пока из нижней части пробирки не начнут свободно подниматься воздушные пузырьки. Пробирку вынимают из водяной бани и помещают в обыкновенный штатив для остывания. По мере охлаждения системы чистый фильтрат водной вытяжки из сплавленной массы поступает в экстрактор. 1 *мл* этого фильтрата (соответствующий 0,05 *г* пробы) переносят в чистую пробирку и добавляют такое количество воды, чтобы объем жидкости достиг отметки, соответствующей 5 *мл*.

Приготовление эталонов. Серию эталонных растворов приготавливают следующим образом: пипеткой берут необходимый объем эталонного раствора *Б*, вносят его в пробирки и добавляют воду до отметки 5 *мл*.

Таблица 8

Эталон	Требуемый объем раствора *Б*, *мл*	Содержание W, γ
а	0,2	1
б	0,4	2
в	0,6	3
г	0,8	4
д	1,0	5
е	2,0	10
ж	3,0	15
з	4,0	20

Анализ. 4 *мл* раствора хлористого олова и 0,5 *мл* раствора роданистого калия прибавляют к раствору пробы и к каждому эталонному раствору. Пробирки помещают в водяную баню при температуре 90—35° на 5 мин. или до тех пор, пока не будет замечено умеренное выделение сероводорода. Если высота местности над уровнем моря вызывает кипение воды при более низкой температуре, то и пробирки следует держать в водяной бане до свободного выделения сероводорода.

Пробирки вынимают из водяной бани, охлаждают и добавляют 0,5 *мл* раствора тиоцианата калия и 0,3 *мл* изопропилового эфира. Затем их закрывают чистыми корковыми пробками

и встряхивают 5 сек. для переведения комплексного иона тиоцианата вольфрама в эфир. Интенсивность желтовато-зеленой окраски эфирного слоя над раствором пробы сравнивают с интенсивностью окраски эталонного раствора. Если цвет эфирного слоя над раствором янтарный, а не желтовато-зеленый, то следует добавить около 5 *мл* концентрированной соляной кислоты и встряхивать содержимое пробирки до исчезновения янтарного оттенка. Ввиду того, что во время этого процесса в водной фазе растворено небольшое количество изопропилового эфира, следует добавить дополнительно 0,1 *мл* изопропилового эфира для проведения сравнения в идентичных условиях.

Число микрограммов W найденного в аликвотной части раствора умножают на 0,0020 для перевода результатов в пропорции. Данный метод пригоден для анализа почв, содержащих от 0,0020 до 0,0400% W; однако, изменяя аликвотный объем раствора, можно уменьшить нижний предел до 0,0010%. Верхний предел определяется той степенью точности, с которой лаборант может измерить малые объемы. При анализе проб, содержащих свыше 0,1% W, можно пользоваться полевым методом Норса и Гримальди [17].

По окончании анализа пробирку с делениями и экстрактор следует вымыть и сохранить для дальнейшего употребления. Пробирку, применявшуюся для сплавления, можно выбросить, так как действие флюса делает ее непригодной для дальнейшего употребления.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЛЕГКО РАСТВОРИМЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕДИ, ЦИНКА И СВИНЦА В ПОЧВАХ И ПОРОДАХ (ЭКСТРАГИРОВАНИЕ СЕРНОЙ КИСЛОТОЙ)

Этот метод определения следов Cu, Zn и Pb описан Альмондом и Моррисом [2]. Для растворения присутствующих в пробе следов Cu, Zn и Pb пользуются разбавленной серной кислотой; для раздельного определения этих трех металлов применяют раствор дитизона. Экстрагирование серной кислотой применяют из тех соображений, что этот способ является простым и указание на содержание трех металлов в пробе может быть получено с помощью одного и того же ее раствора. Ежедневно можно произвести около 20 определений Cu, Zn и Pb. Метод является ценным для геохимической разведки.

Реактивы и аппаратура

Цианистый калий 10-процентный. 50 *г* KCN растворяют в 75 *мл* воды и встряхивают последовательно с малыми порциями 0,01-процентного раствора дитизона до зеленого окра-

шивания слоя четыреххлористого углерода. Избыток дитизона из водного слоя извлекают последовательными порциями хлороформа, который отбрасывают. Конечная вытяжка должна быть бесцветной. Раствор разбавляют до 500 *мл*.

Цианистый калий 0,1-процентный. В цилиндр с делениями на 100 *мл* вносят 50 *мл* деминерализованной воды, добавляют около 1 *мл* 10-процентного раствора цианистого калия и, разбавляя водой, доводят объем до 100 *мл*. Цилиндр закрывают пробкой и встряхивают.

Раствор аммиака 1 н. 70 *мл* концентрированного раствора аммиака разбавляют до одного литра.

Тиосульфат натрия. 50 *г* $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ растворяют в 100 *мл* воды. Реакционноспособные тяжелые металлы удаляют 0,01-процентным раствором дитизона встряхиванием.

Серная кислота 1 н. 28,5 *мл* концентрированной серной кислоты вносят примерно в 500 *мл* воды и разбавляют до 1000 *мл*.

Раствор лимоннокислого аммония 10-процентный. 100 *г* $(NH_4)_2HC_6H_5O_7$ растворяют примерно в 400 *мл* деминерализованной воды. Раствор встряхивают с последовательными порциями 0,01-процентного раствора дитизона до зеленой окраски четыреххлористого углерода. Избыток дитизона, растворенного в водной фазе, извлекают встряхиваниями с последовательными порциями хлороформа, который отбрасывают. Конечная вытяжка должна быть бесцветной. Водную фазу разбавляют до одного литра.

Дитизон (дифенилтиокарбазон) 0,01-процентный (вес/объем). 0,01 *г* дитизона растворяют в 100 *мл* четыреххлористого углерода.

Дитизон 0,001-процентный. 10 *мл* 0,01-процентного раствора дитизона разбавляют четыреххлористым углеродом до 100 *мл*. Раствор готовят ежедневно и хранят в склянке из стекла пирекс, обернутой темной бумагой.

Ацетат натрия 2 н. 164 *г* CH_3COONa растворяют в деминерализованной воде и разбавляют до одного литра.

Уксусная кислота 2 н. 114 *мл* ледяной уксусной кислоты разбавляют до одного литра деминерализованной водой.

Ацетатный буфер, pH около 4,75. Смешивают разные объемы 2 н. ацетата натрия и 2 н. уксусной кислоты; следы Zn удаляют встряхиванием с 0,01-процентным раствором дитизона.

Индикатор тимоловый синий 0,04-процентный. 0,04 *г* натриевой соли растворяют в 100 *мл* деминерализованной воды.

Вода. Водопроводную воду пропускают через деминерализатор с ионообменной смолой.

Эталонный раствор меди 0,01-процентный. 0,2 *г* чистых невыветрившихся кристаллов $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ растворяют

в воде, добавляют такое количество серной кислоты, чтобы конечная кислотность соответствовала примерно 0,1 н. раствору, и разбавляют до 500 *мл*. 1 *мл* этого раствора содержит 100 γ Cu.

Эталонный раствор цинка 0,01-процентный, примерно в 0,1 н. соляной кислоте. 0,1 *г* чистого, пропущенного через сито 80 меш Zn растворяют в концентрированной соляной кислоте и разбавляют до одного литра. 1 *мл* этого раствора содержит 100 γ Zn.

Эталонный раствор свинца 0,1-процентный. 0,16 *г* сухого азотнокислого свинца растворяют в 100 *мл* воды, подкисленной азотной кислотой. 1 *мл* этого раствора содержит 1000 γ (1 *мг*) Pb.

Штатив для сплавления.

Весы с чувствительностью 2 *мг*.

Бензиновая печь.

Сито 80 меш.

2 серологические пипетки на 1,0 *мл* с делениями по 0,01 *мл*.

Серологическая пипетка на 5,0 *мл* с делениями по 0,1 *мл*.

30 пробирок из стекла пирекс 25 × 200 *мм* с отметками на 30 и 40 *мм*.

6 мерных цилиндров на 100 *мл* из стекла пирекс со стеклянными пробками.

3 мерных цилиндра на 5 *мл* из стекла пирекс.

2 делительные воронки на 145 *мл* типа Сквибба из стекла пирекс со стеклянными пробками.

Проведение анализа

Экстрагирование. 1 *г* тонкоизмельченной пробы помещают в пробирку. Одновременно можно готовить 8 проб. Добавляют 30 *мл* 1 н. серной кислоты и кипятят с обратным холодильником в течение 30 мин. Разбавляют до 40 *мл*, кипятят еще 5 мин. также с обратным холодильником и дают остыть.

Для анализа отбирают аликвотные количества жидкости, находящейся над осадком.

Определение меди. 2 *мл* раствора пробы в серной кислоте переносят в цилиндр из стекла пирекс с делениями со стеклянной пробкой, в котором находится около 10 *мл* воды. Прибавляют две-три капли индикатора тимолового синего, 1 *мл* лимоннокислого аммония и затем 1 н. раствора аммиака до пожелтения раствора. Цвет должен иметь розоватый оттенок. Если этого не наблюдается, раствор оттитровывают 1 н. серной кислоты до появления розоватого оттенка. Прибавляют 5 *мл* свежего

0,001-процентного раствора дитизона и встряхивают в течение 2 мин. Цвет этого раствора сравнивают с цветом эталонных растворов Cu. 4γ Cu дают серую, 5γ — синюю, 6γ — пурпурную окраску органической фазы. При содержании в пробе менее 4γ Cu изменения окраски неопределенны, в то время как в присутствии свыше 6γ Cu наблюдается переход от пурпурного к розовому цвету, который трудно заметить. Если первая порция раствора не дает соответствующего интервала окраски, то анализ следует повторить, пользуясь бóльшими или меньшими аликвотными количествами раствора до получения цвета, пригодного для оценки.

Определение цинка. 1 *мл* сернокислотной вытяжки переносят в мерный цилиндр на 100 *мл,* в котором находится около 10 *мл* воды. Прибавляют 0,5 *мл* раствора лимоннокислого аммония, 2—3 капли тимола синего, раствор аммиака в таком количестве, чтобы цвет индикатора стал желтым, 1 *мл* буфера с ацетатом натрия, 1 *мл* раствора тиосульфата натрия, 5 *мл* 0,001-процентного свежего раствора дитизона и встряхивают в течение 1 мин. Содержание Zn в слое четыреххлористого углерода определяют по цвету. Zn дает следующие цвета: 0,5 γ — сине-зеленый, 1 γ — синий, 2 γ — пурпурный, 3 γ — фиолетовый, 4 γ (или более) пурпурно-красный.

Если наблюдается пурпурно-красный цвет, то следует взять меньшее аликвотное количество раствора, если же цвет зеленый, то — большее аликвотное количество.

Определение свинца. 2 *мл* сернокислотной вытяжки помещают в делительную воронку на 125 *мл,* содержащую около 10 *мл* воды. Добавляют 5 *мл* раствора лимоннокислого аммиака, 2 капли индикатора и раствор аммиака в таком количестве, чтобы цвет раствора стал отчетливо желтым. Прибавляют 10-процентный раствор цианистого калия до перехода цвета раствора в синий (pH около 8,5). Прибавляют 5 *мл* 0,001-процентного свежеприготовленного раствора дитизона и осторожно встряхивают в течение 5 сек. Слой четыреххлористого углерода спускают в мерный цилиндр на 100 *мл,* содержащий 10 *мл* 0,1-процентного раствора цианистого калия. Смесь встряхивают 3 сек. Избыток дитизона переходит при этом в водную фазу, а розовый дитизонат Pb — в фазу четыреххлористого углерода. Количество присутствующего свинца определяют сравнением с аналогично приготовленными эталонами.

1γ Pb дает слабое, но заметное розовое окрашивание; визуальная оценка при содержании Pb в количестве свыше 3γ затруднительна. Если первая порция не дает соответствующего интервала окраски, испытание повторяют, пользуясь бóльшими или меньшими аликвотными количествами до получения определимой окраски.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦИНКА В РАСТЕНИЯХ

Этот метод определения содержания Zn в свежих растениях в полевых условиях подробно описан у Рейхена и Лэкина [19]. Образцы свежих листьев берут при помощи штампа, вырезающего диски в 1 *см*^{2}. Для пробы отбирают 20 подобных дисков. Результаты анализов пересчитываются в микрограммах на 100 дисков. Приблизительно можно считать, что для растительности восточных районов удвоенное содержание Zn в 100 дисках в микрограммах отвечает содержанию Zn в десятитысячных долях процента в пересчете на сухой вес. Данный метод пригоден для определения содержания Zn от 50 до 2500 γ на 100 дисков или приблизительно 0,0100—0,5000% в пересчете на воздушно-сухой вес. Часть Zn теряется при озолении листьев, но потери эти не столь велики, чтобы помешать применению описываемого метода при геохимической разведке. Потери Zn при озолении, как правило, меньше для свежих зеленых растений, чем для воздушно-сухих. Применяемые реактивы и аппаратура доступны и портативны. В благоприятных условиях один лаборант может сделать 40 и более определений в день. Целесообразность применения этого метода при геохимической разведке можно считать доказанной.

Реактивы и аппаратура

Вода. Водопроводную воду пропускают через деминерализатор (водоумягчитель) с ионообменной смолой.

Ацетатный буфер. 248 *г* ацетата натрия ($CH_3COONa \cdot 3H_2O$) растворяют в 900 *мл* воды, прибавляют 11 *мл* ледяной уксусной кислоты и объем доводят до одного литра. Следы Zn удаляют встряхиванием с последовательными порциями 0,01-процентного раствора дитизона до стойкой зеленой окраски дитизона.

Тиосульфат натрия. 50 *г* $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ растворяют в 100 *мл* воды. Реакционноспособные тяжелые металлы удаляют встряхиванием с 0,01-процентным раствором дитизона.

Эталонный раствор цинка 0,01-процентный, приблизительно в 0,1 н. соляной кислоте. Растворяют 0,01 *г* Zn в концентрированной соляной кислоте и разбавляют водой до 100 *мл*.

Эталонный раствор цинка 0,0005-процентный. 2,5 *мл* 0,01-процентного эталонного раствора Zn прибавляют к 30 *мл* буферного ацетатного раствора и 5 *мл* раствора тиосульфата Na. Прибавлением 1 н. соляной кислоты объем смеси доводят до 50 *мл*. Этот раствор следует готовить ежедневно; 1 *мл* содержит 5 γ Zn.

Соляная кислота 1 н. 83,5 *мл* концентрированной кислоты разбавляют деминерализованной водой до одного литра.

Раствор дитизона 0,01-процентный (вес/объем). 0,01 *г* дитизона растворяют в 100 *мл* чистого четыреххлористого углерода. Раствор сохраняют в прохладном темном месте.

Раствор дитизона 0,0025-процентный (вес/объем). 25 *мл* 0,01-процентного раствора разбавляют до 100 *мл* чистым четыреххлористым углеродом.

20 пробирок из стекла пирекс 13 × 150 *мм* с отметками на 3, 10 и 11 *мл*.

20 пробирок из стекла пирекс 16 × 150 *мм* с отметкой на 5 *мл*.

Штатив для пробирок.

Серологическая пипетка на 5 *мл*, снабженная у верхнего конца краном.

Цилиндр с делениями на 100 *мл* или другой сосуд, пригодный для помещения в него пипеток.

Серологическая пипетка на 10 *мл* с делениями по 0,1 *мл*.

Кисточка из верблюжьего волоса.

10 никелевых тиглей диаметром около 40 *мм*, высотой 30 *мм*.

Штамп для листьев. Этот штамп служит для получения дисков листьев в 1 $см^2$.

Бензиновая печь.

Пробки к пробиркам обоих размеров.

Проведение анализа

Подготовка. 20 дисков общей площадью 20 $см^2$, вырезанных из листьев растения при помощи штампа, помещают в никелевый тигель и озоляют на пламени бензиновой печи (нагревая в течение такого времени, чтобы образцы только полностью сгорели, но не дольше).

Золу переносят в пробирку (18 × 150 *мм*), а тигель споласкивают небольшим количеством 1 н. соляной кислоты. Объем раствора доводят до 3 *мл* при помощи 1 н. соляной кислоты, прибавляют 7 *мл* ацетатного буфера и 1 *мл* раствора тиосульфата натрия, закрывают чистой корковой пробкой и перемешивают встряхиванием.

Приготовление эталона. 5 *мл* 0,0025-процентного раствора дитизона переносят в пробирку (16 × 150 *мм*). Прибавляют 1 *мл* 0,0005-процентного эталонного раствора Zn и встряхивают в течение 1 мин. Свежие эталоны следует готовить каждые 30 мин., так как цвет их быстро меняется.

Анализ. Определение содержания Zn в растениях основано на титровании. 5 *мл* 0,0025-процентного раствора дитизона вносят в пробирку 16 × 150 *мм* и добавляют с промежутками по 1 *мл* раствора пробы, энергично встряхивая смесь в течение 1 мин. после каждого прибавления.

Титрование продолжают до тех пор, пока цвет слоя четыреххлористого углерода не совпадает возможно полно с цветом эталона. Если для совпадения окраски потребуется менее 1 *мл* раствора образца, то титрование нужно повторить при десятикратном разбавлении раствора образца.

Содержание Zn в пробе, соответствующее объему испытуемого раствора, требующегося при титровании для совпадения по цвету с эталоном, приведено в табл. 9.

Таблица 9

СОДЕРЖАНИЕ ЦИНКА В РАСТЕНИЯХ, СООТВЕТСТВУЮЩЕЕ РАЗЛИЧНЫМ ОБЪЕМАМ ИСПЫТУЕМОГО РАСТВОРА

Объем, требуемый для наиболее полного совпадения цвета с цветом эталона, *мл*	Содержание Zn	
	Микрограммы на 100 $см^2$ свежего материала	Приблизительное количество микрограммов на 1 *г* воздушно-сухого веса, %
Исходный раствор		
5	50	0,01
4	60	0,012
3	80	0,016
2	125	0,025
1	250	0,05
Разбавленный раствор		
6	400	0,08
5	500	0,1
4	600	0,12
3	800	0,16
2	1250	0,25
1	2500	0,5

Ввиду того, что обозначение «микрограммы на 100 $см^2$» является мало принятым при определении содержания следов элементов в растениях, то приведены результаты, полученные

как в этой величине, так и в пересчете на проценты к навеске. Точный перевод одной из этих характеристик в другую невозможен вследствие различий между структурой листьев растений разных видов; однако для группы растений, собранных в восточных штатах США, было найдено, что содержание Zn в $\gamma/100\ см^2$ следует умножить на 2, чтобы получить приблизительное содержание Zn в воздушно-сухих растениях в десятитысячных долях процента.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИКЕЛЯ В РАСТЕНИЯХ

Более подробное обсуждение этого метода дано у Рейхена [20]. Приведенные у него данные показывают, что результаты анализов, полученные при полевом методе, отличаются от лабораторных не более чем на 30%. Может быть определено даже столь низкое содержание Ni в золе растения, как 0,025%; путем небольших видоизменений можно определить содержание Ni в золе растения, равное 0,003%. Полученную из свежего растения золу растворяют в разбавленной соляной кислоте; к раствору прибавляют аммиак до pH 8,8. Для контроля изменения pH пользуются индикатором тимоловым синим. Для образования комплексного соединения с кремнием и для предотвращения гелеобразования к раствору образца прибавляют раствор соли молибдена. Раствор пробы выдерживают примерно 15 мин. для осаждения лимоннокислого кальция, так как в противном случае он соберется на реактивной бумаге и будет маскировать цвет зон, содержащих Ni. Большие количества Cu и Co в пробе мешают определению Ni, так как они связывают реактив. В присутствии иона $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ кобальт может образовывать красновато-коричневый осадок с диметилглиоксимом. Ввиду того, что в растворе образца присутствует большой избыток лимоннокислой соли, помехи последнего типа являются мало вероятными.

Основными особенностями предлагаемого метода является употребление свежих растений и высаживание красного диметилглиоксима никеля при помощи хромографа, что обусловливает быстроту и простоту работы в полевых условиях. Так как один лаборант может произвести до 30 определений в день в походных условиях, данный метод может быть полезным для геолога-разведчика при предварительной разведке и детальных поисках.

Реактивы и аппаратура

Соляная кислота 1 : 1.

Лимоннокислый натрий 50-процентный, 50 *г* $Na_3C_6H_5O_7 \cdot 5^1/_2H_2O$ растворяют в 100 *мл* воды.

Раствор аммиака концентрированный.

Раствор аммиака 1 : 1 свежеприготовленный.

Раствор молибдата. 1 *г* MoO_3 растворяют в нескольких миллилитрах разбавленного раствора едкого натра и разбавляют водой до 100 *мл*.

Индикатор тимоловый синий 0,1-процентный. 0,1 *г* натриевой соли растворяют водой до 100 *мл*.

Эталонный раствор никеля 0,01-процентный. 0,01 *г* чистого Ni растворяют в 10 *мл* 6 н. азотной кислоты и разбавляют водой до 100 *мл*. Этот раствор содержит 100 γ Ni в миллилитре.

Вода. Водопроводную воду пропускают через деминерализатор с ионообменной смолой.

Реактивная бумага с диметилглиоксимом. Полосы фильтровальной бумаги ватман № 50 опускают в 2-процентный раствор диметилглиоксима в ацетоне с такой скоростью, чтобы она превышала скорость распространения растворителя в бумаге. Процесс этот следует вести без перерывов во избежание неравномерного распределения реактива на бумаге. После высыхания бумаги этот процесс повторяют. Внешние края бумаги срезают и сухую реактивную бумагу нарезают полосами шириной 11 *мм*. Реактивная бумага стабильна в течение нескольких месяцев. Более подробно изготовление такой бумаги описано у Кларка и Германса [4].

Хромограф (см. «Специальная аппаратура»).

Бензиновая печь.

Весы на 25 *мг*. Вместо весов можно пользоваться ложкой из люцита, предварительно калиброванной взвешиванием измеренного количества порошкообразной золы растений.

Пробирки из стекла пирекс 13 × 100 *мм* с делениями на 2 *мл*.

Фильтр. Алундовый фильтр R.A.225, припаянный к концу трубки из стекла пирекс длиной 180 *мм* с внешним диаметром 7 *мм*.

Серологическая пипетка на 0,5 *мл* с делениями по 0,1 *мл*.

Резиновые груши емкостью 10 *мл*.

Стеклянная палочка длиной 150 *мм* с лопаточкой на одном конце.

Платиновые чашки емкостью 60 *мл* с внешним диаметром 60 *мм* и высотой 30 *мм*.

Щипцы с платиновыми наконечниками.

Кварцевая решетка для поддержки платиновых чашек над горелкой.

Штатив для пробирок.

Штатив для экстракции и сплавления (см. «Специальная аппаратура»).

Приготовление эталонов окрашенных зон

В ряд пробирок, каждая из которых содержит по 0,2 *мл* раствора молибдата, 0,5 *мл* лимоннокислого натрия и одну каплю индикатора, вносят соответственно 1, 2,5, 5,0, 7,5, 10,0, 15,0, 20,0 γ Ni. pH устанавливают равным 8,8 добавлением раствора аммиака (1 : 1) и объем доводят до 2 *мл*. Эталонные окрашенные зоны получают, пропуская по 0,2 *мл* каждого раствора сквозь реактивную бумагу в хромографе. Эти зоны соответствуют 0,010, 0,025, 0,050, 0,075, 0,10, 0,15 и 0,20% Ni в золе для пробы в 10 *мг*.

Проведение анализа

Свежий растительный материал помещают в платиновую чашку и озоляют над бензиновой печью. Содержимое чашки периодически перемешивают для более быстрого сжигания. По окончании прокаливания чашку снимают с горелки и золе дают остыть. Стеклянной палочкой золу превращают в порошок и тщательно перемешивают; отвешивают 10 *мг* золы (или отмеряют нужное количество ложкой) и помещают в пробирку с делениями; добавляют 0,5 *мл* соляной кислоты и нагревают на кипящей водяной бане в течение 20 мин. Пробирку переносят в штатив, добавляют 0,2 *мл* раствора молибдата, 0,5 *мл* лимоннокислого натрия и одну каплю тимола синего; содержимое пробирки перемешивают осторожным встряхиванием и добавляют концентрированный раствор аммиака до пожелтения раствора. После этого осторожно, по одной капле, добавляют свежеприготовленный раствор аммиака (1 : 1) до приобретения раствором синего цвета. Если присутствующие частички угля, образовавшиеся в процессе озоления, будут мешать оценке цвета раствора, то им следует дать осесть до прибавления последних капель раствора аммиака. Объем смеси доводят до 2 *мл*, прибавляя деминерализованную воду, тщательно перемешивают и до фильтрования оставляют стоять в течение 15 мин. для оседания лимоннокислого кальция. Для фильтрования следует выдавить воздух из резиновой груши, надеть ее на открытый конец трубочки с фильтром и ввести фильтр в пробирку.

Окрашенные зоны на реактивной бумаге получают путем ввода в хромограф 0,2 *мл* профильтрованного раствора. Подобное описание приведено выше, в разделе «Хроматографическое определение никеля в почвах и породах». После высыхания бумаги цвет окрашенных зон сравнивают с эталонными.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛИБДЕНА В РАСТЕНИЯХ

Метод определения Mo в растениях описан подробно в циркуляре № 124 Геологического управления (Рейхен и Уорд, [20]). Этот метод не предназначен для определения малых различий

в содержании Mo в растениях, вызываемых такими факторами, как состояние растения, время года и влажность почвы. Однако он удовлетворителен для целей геохимической разведки. Так, например, при помощи этого метода можно определить 0,25 γ, или 0,001%, Mo в золе растения. Ввиду того, что применяется концентрирование нелетучих компонентов растения путем озоления, скорее требуется определение относительно большого количества Mo, чем определение очень малого его количества. Если вес золы равен 25 *мг*, то можно определить содержание Mo в 0,001—0,020%; при употреблении навески золы в 2 *мг* можно определить 0,25% Mo. Если вес золы соответствует 10% веса сухого материала, то 0,25-процентное содержание Mo в золе соответствует 0,025% в сухом материале. За исключением V, W и Re, проведению определения никакие элементы не мешают. В описанных ниже условиях присутствие в испытуемом растворе V в количестве до 200 γ не мешает определению, а W и Re редко присутствуют в растениях в количествах, которые могут повлиять на результаты анализа Mo. Метод, применяемый в полевых условиях, требует простой аппаратуры и дает возможность сделать в среднем 30 и более анализов в день.

Реактивы и аппаратура

Соляная кислота концентрированная.

Соляная кислота. 1 н. 8,5 *мл* концентрированной кислоты (удельный вес 1,19) разбавляют деминерализованной водой до 100 *мл*.

Раствор аммиака 1 н. 6,3 *мл* концентрированного раствора аммиака (удельный вес 0,90) разбавляют деминерализованной водой до 100 *мл*.

Азотнокислый литий твердый, категории «чистый».

Азотнокислый калий 10-процентный. 10 г KNO_3 растворяют в воде и разбавляют до 100 *мл*.

Роданистый калий 5-процентный. 5 *г* KSCN растворяют в воде и разбавляют до 100 *мл*.

Хлористое олово 10-процентное. 10 *г* $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ растворяют в 100 *мл* 2 н. HCl. Если раствор не вполне прозрачен, его следует профильтровать. Прибавление Sn улучшает стабильность раствора, но свежие растворы следует готовить еженедельно.

Эталонный раствор молибдена 0,01-процентный. 0,075 *г* чистой MoO_3 растворяют в нескольких миллилитрах разбавленного раствора едкого натра, разбавляют деминерализованной водой, слегка подкисляют соляной кислотой и разбавляют до 500 *мл* деминерализованной водой. Этот раствор содержит 100 γ Mo в 1 *мл*.

Эталонный раствор молибдена 0,0002-процентный. 2 *мл* 0,01-процентного раствора Mo разбавляют деминерализованной водой до 100 *мл*. Свежий раствор следует готовить ежедневно.

Фенолфталеин 1-процентный. 1 *г* фенолфталеина растворяют в 100 *мл* спирта.

Вода. Водопроводную воду пропускают через деминерализатор.

Изопропиловый эфир. Можно пользоваться обычным или химически чистым эфиром, если он не содержит перекисей, что проверяется способом, описанным выше. В день проведения анализа эфир, не содержащий перекисей, встряхивают с равным количеством растворов двухлористого олова и тиоцианата калия (причем объем смеси растворов должен быть равен $^1/_{10}$ объема эфира).

Бензиновая печь.

Весы, торсионные (крутильные) на 25 *мг*. Вместо весов можно пользоваться ложкой из люцита, предварительно калиброванной взвешиванием измеренного количества порошкообразной золы растения.

Пробирки из стекла пирекс 16 × 150 *мм* с отметкой, соответствующей 5 *мл*.

Платиновые чашки для выпаривания емкостью 60 *мл*.

Пара щипцов с платиновыми наконечниками.

Кварцевая решетка для чашек.

Штатив на 24 пробирки.

Стеклянный пестик-палочка из стекла пирекс с плоским концом.

Ложка из люцита, изготовленная из стержня люцита с углублением на 0,25 *мл* (диаметр 7 *мм*, глубина 6,5 *мм*), высверленным вблизи одного из концов стержня.

Серологическая пипетка на 1 *мл* с делениями по 0,1 *мл*.

Серологическая пипетка на 1 *мл* с делениями по 0,01 *мл*.

Серологическая пипетка на 2 *мл* с делениями по 0,5 *мл*.

Серологическая пипетка на 5 *мл* с делениями по 0,1 *мл*.

Проведение анализа

Приготовление золы. Свежий растительный материал озоляют нагреванием в платиновой чашке над горелкой. Периодически материал перемешивают для облегчения процесса горения. По окончании прокаливания чашку снимают с горелки и золе дают

остыть. Стеклянной палочкой золу превращают в порошок и тщательно перемешивают.

Приготовление раствора пробы. Отвешивают 25 *мг* золы и переносят в калиброванную пробирку. Прибавляют ложку азотнокислого лития (около 0,1 *г*) и сплавляют над небольшим пламенем, *направляя отверстие пробирки в сторону от лица.* При остывании пробирку вращают для образования на ее стенках тонкого слоя расплава. Плав растворяют в 1 *мл* 1 н. HCl, прибавляя одну каплю индикатора и раствор аммиака до бледно-розовой окраски. Необходимо избегать избытка аммиака. Раствор разбавляют водой до 5 *мл.*

Приготовление эталонов. В пробирки вносят соответствующие объемы 0,0002-процентного эталонного раствора, получая серию эталонных растворов в интервале от 0 до 5 γ, отличающихся друг от друга по содержанию Mo на 0,5 γ. В каждую пробирку прибавляют по 1 *мл* раствора азотнокислого калия и разбавляют водой до 5 *мл.*

Анализ. К эталонным и к испытуемому растворам прибавляют по 0,6 *мл* концентрированной соляной кислоты, 0,5 *мл* раствора тиоцианата калия и 1 *мл* раствора двухлористого олова, встряхивая смесь после каждого прибавления. Растворы выдерживают около одной минуты и производят предварительное сравнение испытуемого раствора с эталоном, содержащим 5 γ Mo. Все пробы, которые темнее этого эталона, следует отбрасывать и заменять их раствором, приготовленным из 10 *мг* золы следующим образом: сплавление ведут с азотнокислым литием, расплав растворяют в 1 н. соляной кислоте, как и прежде, и разбавляют его водой до 5 *мл.* Пипеткой засасывают 1 *мл* (или 2 *мг*) этого раствора и вносят в другую пробирку, добавляют фенолфталеин и затем аммиак до бледнорозового окрашивания. Разбавляют водой до 5 *мл*, добавляют концентрированной соляной кислоты, раствор роданистого калия и хлористого олова. Дальнейшее испытание ведут обычным способом.

К эталонным и испытуемым растворам добавляют 1 *мл* свежеиасыщенного хлористым оловом изопропилового эфира, пробирку закрывают пробкой и встряхивают в течение 15 сек. Не позже чем через 30 мин. после экстрагирования следует сравнить интенсивность янтарного цвета окрашенного эфирного слоя, находящегося над испытуемым раствором, с интенсивностью цвета слоя над эталонным раствором. При сравнении рекомендуется пользоваться белым фоном.

ЛИТЕРАТУРА

1. Almond H., Bloom H., A semimicro method for the determination of cobalt in soils and rocks, a field method using the chromograph, *U. S. Geol. Servey Circ. 125*, 6 p. (1951).

2. Almond H., Morris H. T., Geochemical techniquis as applied in recent investigations in the Tintic district, Utah, *Econ. Geol.*, **46**, p. 608—625 (1951).
3. Almond H., Stevens R. E., Lakin H. W., A confined spot method for the quantitative determination of traces of silver in soils and rocks, Contributions to Geochemistry, *U. S. Geol. Surv. Bull.* (1951).
4. Clarke B. L., Hermance H. W., Paper as a medium for analytical reactions. A method of applying reagent papers to large volumes of solutions, *Industrial and Engineering Chemistry, Anal. Ed.*, **10**, p. 591—600 (1938).
5. Diehl H., The application of the dioximes to analytical chemistry, Columbus, Ohio, The G. Frederick Smith Chemical Co., 1940.
6. Elkins H. B., The chemistry of industrial toxicology, New York, John Wiley and Sons, Inc., 406 p. (1950).
7. Feigl F., Qualitative analysis by spot tests, Inorganic and organic applications, New York, Elsevier Publ. Co., Inc., p. 574, 1946.
8. Feigl F., Chemistry of specific, selective and sensitive reactions, New York, Academic Press, Inc., 740 p., 1949.
9. Fischer H., Compounds of diphenylthiocarbazone with metals and their use in analysis (in German), *Wiss. Veröffentlich Siemens-Konzern*, **4**, p. 158 (1925).
10. Flagg J. F., Organic reagents used in gravimetric and solumetric analysis, New York, Interscience Publ., Inc., 300 p., 1948.
11. Hawkes H. E., Geochemical prospecting for ores, Applied Sedimentation, 1d. by P. D. Trask, New York, John Wiley and Sons, Inc., p. 537—555, 1950.
12. Hawkes H. E., Lakin H. W., Vestigial zinc in surface residuum associated with primary zinc ore in East Tennessee, *Econ. Geol.*, **44**, p. 286—295 (1949).
13. Huff L. C., A sensitive field test for heavy metals in water, *Econ. Geol.*, **43**, p. 675—684 (1948).
14. Huff L. C., A sensitive field test for detecting heavy metals in soil or sediment, *Econ. Geol.*, **46**, p. 524—540 (1951).
15. Lakin H. W., Stevens R. E., Almond H., Field method for the determination of zinc in soils, *Econ. Geol.*, **44**, p. 296—306 (1949).
16. Lovering T. S., Huff L. C., Almond H., Dispersion of copper from the San-Manuel copper deposit, Pinal County, Arizona, *Econ. Geol.*, **45**, p. 493—514 (1950).
17. North V., Grimaldi F. S., A field test for the detection and estimation of tungsten, Contributions to Geochemistry, 1942—1945, *U. S. Geol. Surv. Bull. 950*, p. 129—131 (1946).
18. Reichen L. E., Geochemical field method for determination of nickel in plants, *Anal. Chem.*, **23**, p. 727—729 (1951).
19. Reichen L. E., Lakin H. W., Field method for the determination of zinc in plants, *U. S. Geol. Surv. Circ. 41*, 4 p. (1949).
20. Reichen L. E., Ward F. N., Field method for the determination of molybdenum in plants, *U. S. Geol. Surv. Circ. 124*, **4** p. (1951).
21. Rosenquist I. T., Determination of lead in silicate rocks, *Am. Journ. Sci.*, **240**, p. 358 (1942).
22. Sandell E. B., Colorimetric determination of traces of metals, 2nd ed., New York, Interscience Publ., Inc., 673 p. (1950). См. русск. изд. Сендел, Колориметрическое определение следов металлов, М.-Л., Госхимиздат, стр. 560 (1949).
23. Stevens R. E., Lakin H. W., The chromograph, a new analytical tool for laboratory and field use, *U. S. Geol. Surv. Circ. 63*, **11** p. (1949).
24. Ward F. N., Determination of molybdenum in soils and rocks, *Anal. Chem.*, **23**, p. 788—791 (1951a).

25. Ward F. N., A field method for the determination of tungsten in soils, *U. S. Geol. Surv. Circ. 119*, 4 p. (1951b).
26. Webb J. S., Millman A. P., Heavy metals in natural waters as a guide to ore, a preliminary investigation in West Africa, Inst. of Mining and Metallurgy, London, *Bull. 518*, p. 3—15 (1950).
27. Welcher F. J., Organic analytical reagents, 4 vol., New York, D. Van Nostrand Co., Inc. (1948).
28. Wenger P. E., Duckert R., Reagents for qualitative inorganic analysis, Second report of the International Committee on new analytical reactions and reagents of the International Union of Chemistry, New York, Elsevier Publ. Co., Inc., 379 p. (1948).

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие 3

I. ИЗУЧЕНИЕ ОРЕОЛОВ РАССЕЯНИЯ

Х. Э. ХОУКЕС

Геохимические поиски руд (сообщение о результатах). *Перевод с английского М. М. Константинова*

Введение 9
Исторический очерк 10
Сводка результатов исследований 10
Техника аналитических определений 13
Заключение 14
Литература 44

Т. С. ЛОВЕРИНГ, В. П. СОКОЛОВ, Х. Т. МОРРИС

Тяжелые металлы в измененных породах над слепыми рудными телами в районе Восточного Тинтика, Юта. *Перевод с английского И. В. Витовской*

Введение 17
Полевые методы 22
Интерпретация результатов 24
Результаты исследований на изученных площадях 29
Заключение 30
Литература 30

Х. АЛЬМОНД и Х. Т. МОРРИС

Геохимическая техника, использованная при недавних исследованиях в округе Тинтик, Юта. *Перевод с английского Я. Д. Готмана*

Введение 32
Химические приемы 33
Первый вариант. Экстракция серной кислотой и определение содержания металлов 35
Второй вариант. Экстракция буферным раствором уксусная кислота — ацетат аммония и определение содержания металлов 38
Обсуждение результатов исследований 39
Аномалии, связанные с минерализацией 41
Отрицательные аномалии, связанные с дорудными изменениями . . 50
Заключение 52
Литература 53

Х. Т. МОРРИС и Т. С. ЛОВЕРИНГ

Гипергенное и гидротермальное рассеяние тяжелых металлов в боковых породах близ рудных тел в районе Тинтик, Юта. *Перевод с английского И. В. Витовской*

Часть I

Т. С. ЛОВЕРИНГ

Подвижность тяжелых металлов в грунтовой воде 55
Введение 55
Подвижность тяжелых металлов в грунтовой воде рудника Тинтик- Стандарт 57
Выводы 72

Часть II

Х. Т. МОРРИС

Форма первичного рассеяния тяжелых металлов в карбонатных вмещающих породах и кварцевых монцонитах 73
Введение 73
Методы анализа 74
Предыдущие исследования 76
Размещение следов тяжелых металлов в боковых породах рудных штоков 77
Форма рассяния металлов во вмещающих породах в районе Тинтик, Юта 79
Практическое применение 90
Основные выводы 94
Литература 95

Т. С. ЛОВЕРИНГ, Л. С. ХАФФ, Х. АЛЬМОНД

Рассеяние меди вокруг медного месторождения Сан-Мануэль, округ Пайнал, Аризона. *Перевод с английского Я. Д. Готмана*

Введение 97
Физическая география и климат 99
Геологический очерк 99
Опробование 102
Полевые определения меди 104
Рассеяние меди в почвах 107
Рассеяние меди в аллювии 109
Рассеяние меди в грунтовых водах 112
Растительные индикаторы 114
Заключение 118
Приложение 119
1. Оборудование, необходимое для полевого метода определения меди 119
2. Приемы для полевого определения меди 120
Литература 120

Ж. Р. КУПЕР и Л. С. ХАФФ

Геологические исследования и опыт геохимической разведки в Джонсоне, Аризона. *Перевод с английского Н. Е. Галдина*

Введение 123
Физиогеографическая и геологическая обстановка 125

Геология рудных месторождений 127
Общие особенности 127
Участок рудного тела Моор 133
Геохимические исследования 136
Методика опробования 137
Анализ проб 138
Рудные металлы в коренных породах 142
Исследование почвы 151
Заключение 153
Литература 156

Х. Э. ХОУКЕС и Х. В. ЛЭКИН

Рассеянный цинк в поверхностных остаточных образованиях, ассоциирующих с первичными цинковыми рудами в Восточном Теннесси. *Перевод с английского М. М. Константинова*

Введение 157
Геологическое строение 158
Выветривание и почвы 158
Опробование 162
Результаты 165
Заключение 167
Литература 168

Р. Б. ФУЛТОН

Поиски цинка при помощи полуколичественных химических анализов почвы. *Перевод с английского И. В. Витовской*

Введение 169
Методика работ 170
Лабораторная работа 175
Геологическое строение района 176
Описание почв 177
Интерпретация результатов 179
Происхождение цинка в почвах 186
Применение метода к поискам 188
Литература 190

Л. С. ХАФФ

Аномальное содержание меди, свинца и цинка в почвах близ рудных жил. *Перевод с английского И. В. Витовской*

Введение 191
Содержание металлов в нормальных породах и почвах 193
Содержание металлов в почвах близ жил 197
Описание опробованных жил 199
Методы анализа 211
Интерпретация полученных результатов 214
Величина геохимических аномалий 214
Соотношение геохимической аномалии с жилой 216
Случаи геохимических аномалий 217
Влияние рельефа 218
Влияние переотложенной почвы 219
Применение полученных результатов для поисков 220
Пожелания для будущей работы 222
Литература 223

ДЖ. ВЕББ и А. П. МИЛЬМАН

Тяжелые металлы в природных водах как поисковый признак (предварительные исследования в Западной Африке). *Перевод с английского М. М. Константинова*

Введение . . . 225
Основные соображения . . . 226
Предыдущие исследования следов металлов в природных водах . . 227
Общие замечания о районе исследований . . . 227
Опробование . . . 229
Результаты исследования . . . 229
Район Амека . . . 230
Район Амери . . . 232
Анализ результатов . . . 233
Рекомендации . . . 235
Заключение . . . 236
Литература . . . 236

М. М. ЭЛЬГАБАЛИ

Механизм связывания цинка коллоидными глинами и сходными с ними минералами. *Перевод с английского И. В. Витовской*

Терминология . . . 237
Типы изученных глин и методика экспериментальных работ . . . 238
Влияние обработки цинком на NH_4-емкость и адсорбционные свойства минералов . . . 238
Возможное положение фиксированного цинка в кристаллической решетке . . . 241
Адсорбция цинка как комплексного иона . . . 242
Замещение магния цинком в кристаллических решетках . . . 243
Замещение фиксированного цинка магнием . . . 244
Агротехническое значение проблемы . . . 245
Литература . . . 245

У. Х. ГРОСС

Радиоактивность как указатель руды. *Перевод с английского Я. Д. Готмана*

Введение . . . 246
Теоретические соображения . . . 247
Опробование . . . 255
Заключение . . . 272
Литература . . . 273

II. МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ПОИСКОВ

Т. У. МИТЧЕМ

Минералы-индикаторы в Серебряном поясе Кёр-д'Ален. *Перевод с английского Я. Д. Готмана*

Введение . . . 277
Геологический очерк . . . 279
Общие положения . . . 283
Минералы округа Кёр-д'Ален . . . 284
Минералы осадочных отложений пояса . . . 286
Общие сведения . . . 286
Индикаторы среди минералов пояса . . . 288

Минералы основной дайки 292
Гидротермальные жильные минералы 293
Парагенетические особенности 293
Стадия изменения, выражающаяся в осветлении пород 295
Карбонатно-кварцевая стадия 301
Рудные минералы сульфидной стадии 305
Жильные минералы сульфидной стадии 314
Литература 320

III. БИОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ПОИСКОВ

С. ТИССЕН

Геохимические и фитобиологические связи в свете прикладной геофизики. *Перевод с немецкого Я. Д. Готмана*

Общая часть 325
Часть I 330
Часть II 334
Часть III 344
Часть IV 347
Часть V 360
Часть VI 363
Литература 367

И. БАБИЧКА

Золото в организмах. *Перевод с немецкого Я. Д. Готмана.*

Введение 373
Элементы, встречающиеся в растениях в малых количествах 376
Растения как индикаторы некоторых элементов в почвах и породах 378
Нахождение золота в природе 385
Аналитические методы определения золота 394
Конкретные приемы анализа растительной и животной золы . . 394
Вероятный способ накопления золота в зернышках при сжигании растений и животных 399
Исследование материала из различных районов 400
Район Осланы 400
Растения из Осланы 401
Материал с острова Большой Шютт 413
Материал из Нойзоля и Шемница 418
Материал из Ойле, Чехия 418
Материал из Рауднай 420
Золото в организмах животных 422

К. РАНКАМА

Об использовании следов элементов при решении некоторых проблем прикладной геологии. *Перевод с английского М. М. Константинова*

Введение 427
Первоначальные сведения о влиянии геологической среды на обогащение растений отдельными химическими элементами 428
Цели работы 429

Методы 430
Сбор и подготовка растительного материала 430
Техника спектрографического анализа 432
Никель в золе растений из районов некоторых никелевых месторождений 434
Приложение 439
Анализ результатов 440
Использование следов элементов при поисках 440
Соображения относительно использования микроэлементов при геологическом картировании 441
Литература 442

В. МАРМО

Биогеохимические исследования в Финляндии. *Перевод с английского М. М. Константинова*

Введение 443
Исследования почвенных вод в Нокиа 444
Биогеохимические исследования в Нокиа 449
Биогеохимические исследования в Хиирола 453
Биогеохимические исследования в Рауцио 455
Обсуждение результатов 459
Литература 460

Д. В. КАРБУХ

Биогеохимические исследования в районе Трех штатов. *Перевод с английского М. М. Константинова*

Введение 461
География и геология 462
Основы биогеохимических исследований 464
Изученные участки 465
Сбор образцов 468
Результаты 472
Заключение 482
Литература 484

Г. В. УОРРЕН, Р. Е. ДЕЛАВОЛЬТ и Р. И. ИРИШ

Предварительное исследование биогеохимии железа и марганца. *Перевод с английского М. М. Константинова*

История и обоснование метода 485
Некоторые рабочие гипотезы 486
Методы анализа 488
Марганец 488
Железо 489
Некоторые факторы, влияющие на биогеохимию железа и марганца 490
Избирательность различных видов деревьев 490
Избирательная способность различных частей растений в зависимости от возраста 492
Климат района 495
Подстилающие геологические формации 497

Присутствие руды 499
Сравнение с выводами предыдущих исследователей 502
Предстоящая работа 503
Заключение 503
Литература 504

VI. МЕТОДЫ ПОЛЕВЫХ ХИМИЧЕСКИХ АНАЛИЗОВ

Х. ЛЭКИН, Х. АЛЬМОНД, Ф. УОРД

Методы, применяемые при геохимической разведке в полевых условиях. *Перевод получен от Всесоюзного общества по распространению политических и научных знаний*

Введение 507
Специальные реактивы и аппаратура 509
Специальные реактивы 510
Специальная аппаратура 512
Токсичность реактивов 521
Очистка реактивов 523

Методы анализа 523

Предварительные замечания 523
Определение тяжелых металлов в воде 524
Реактивы и аппаратура 525
Проведение анализа 526
Приготовление проб, почв и пород для анализа 530
Определение тяжелых металлов в почве или осадке 531
Реактивы и аппаратура 531
Проведение анализа 533
Определение цинка в почвах 535
Реактивы и аппаратура 536
Проведение анализа 537
Хромографическое определение никеля в почвах и породах 538
Реактивы и аппаратура 539
Приготовление эталонов окрашенных зон 540
Проведение анализа 540
Хромографическое определение меди в почвах и породах 541
Реактивы и аппаратура 542
Проведение анализа 543
Определение кобальта в почвах и породах 544
Реактивы и аппаратура 544
Приготовление эталонов окрашенных зон 545
Проведение анализа 545
Определение молибдена в почвах и породах 546
Реактивы и аппаратура 547
Проведение анализа 548
Определение свинца в почвах и породах 550
Реактивы и аппаратура 550
Проведение анализа 552
Определение серебра в почвах и породах 553
Реактивы и аппаратура 553
Приготовление эталонов окрашенных зон 555
Проведение анализа 555
Определение вольфрама в почвах 557
Реактивы и аппаратура 557
Проведение анализа 559

Определение легко растворимых соединений меди, цинка и свинца в почвах и породах (экстрагирование серной кислотой) 560
Реактивы и аппаратура 560
Проведение анализа 562
Определение цинка в растениях 564
Реактивы и аппаратура 564
Проведение анализа 565
Определение никеля в растениях 567
Реактивы и аппаратура 567
Приготовление эталонов окрашенных зон 569
Проведение анализа 569
Определение молибдена в растениях 569
Реактивы и аппаратура 570
Проведение анализа 571
Литература 572

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ
ПОИСКОВ РУДНЫХ
МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Редакторы *В. К. ЗНАМЕНСКАЯ*
и *А. М. ЦУКЕРМАН*

Художник *Л. И. Завьялова*

Технич. редактор *Е. С. Герасимова*

Корректор *Е. А. Яковлева*

Сдано в производство 5/VII 1954 г.
Подписано к печати 20 X 1954 г.
Т-07091. Бумага $60\times92^{1}/_{16}$=18,8 бум. л.
37,7 печ. л., в т. ч. 5 вкл.
Уч.-издат. л. 39,1. Изд. № 5/2355.
Цена 30 рублей. Заказ № 1669.

Издательство иностранной литературы,
Москва, Ново-Алексеевская, 52.

Министерство культуры СССР.
Главное управление
полиграфической промышленности.
4-я тип. им. Евг. Соколовой.
Ленинград, Измайловский пр., 29.

15

11196