

КОМИТЕТ СОВЕТА МИНИСТРОВ АРМЯНСКОЙ ССР  
ПО ВЫСШЕМУ И СРЕДНЕМУ СПЕЦИАЛЬНОМУ ОБРАЗОВАНИЮ

ЕРЕВАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

НА ПРАВАХ РУКОПИСИ

А. Р. ГАЛСТЯН

ОСОБЕННОСТИ  
МИГРАЦИИ ХРОМА  
В ЗОНЕ ГИПЕРГЕНЕЗА

(на примере Севанского рудного района Армянской ССР)

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата геолого-минералогических наук

Научный руководитель—доктор геолого-минералогических наук Н. И. ХИТАРОВ

ЕРЕВАН  
1984

КОМИТЕТ СОВЕТА МИНИСТРОВ АРМЯНСКОЙ ССР  
ПО ВЫСШЕМУ И СРЕДНЕМУ СПЕЦИАЛЬНОМУ ОБРАЗОВАНИЮ

ЕРЕВАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

НА ПРАВАХ РУКОПИСИ

А. Р. ГАЛСТЯН

ОСОБЕННОСТИ  
МИГРАЦИИ ХРОМА  
В ЗОНЕ ГИПЕРГЕНЕЗА

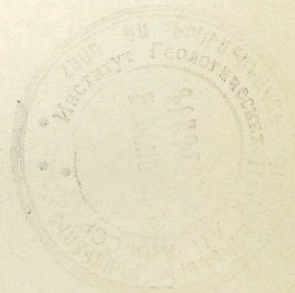
(на примере Севанского рудного района Армянской ССР)

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата геолого-минералогических наук

Научный руководитель—доктор геолого-минералогических наук Н. И. ХИТАРОВ

ЕРЕВАН  
1964



Работа выполнена в Институте геологических наук АН Арм. ССР.

Защита состоится « *В. шож* » 1964 г. в Ереванском государственном университете (г. Ереван, ул. Абовяна № 104).

Автореферат разослан « *21/12* » 1964 г.

## ВВЕДЕНИЕ

Широкое применение гидрогеохимических методов поисков полезных ископаемых требует необходимых знаний о поведении химических элементов в земной коре и особенно в ее верхней части, так называемой зоне гипергенеза. Особо важное место при геохимических исследованиях рудных месторождений занимает вопрос миграции химических элементов в зоне гипергенеза. Миграция элементов в этой зоне, особенно тех, которые обладают переменной валентностью, зависит от ряда внутренних и внешних факторов, создающих благоприятные условия как для накопления, так и для рассеяния этих элементов.

С этой целью — на примере Севанского рудного района — нами, по возможности детально, были рассмотрены вопросы гипергенной миграции хрома, которые до сего времени оставались не изученными.

В настоящей работе обобщены результаты гидрогеохимических исследований, проведенных автором в пределах Севанского рудного района (Армянская ССР), в течение последних семи лет (1957—1963 гг.).

За время полевых исследований на территории примерно в 800 кв. км. было обследовано более 500 водопунктов, из коих в 400 были произведены полные анализы, включающие  $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Mg}^{++}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{--}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Fe}^{+++}$ ,  $\text{Fe}^{++}$ ,  $\text{Cr}^{6+}$ ,  $\text{Ni}^{++}$ ,  $\text{CO}^{--}$  и pH. В некоторых пробах, кроме этих элементов, определялись также  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . В 40 водисточниках были произведены одновременные замеры pH и Eh потенциометром — ЛП—58.

Кроме того было проанализировано около 200 проб водных вытяжек из почв. В них определялись только  $\text{Cr}^{6+}$ ,  $\text{Co}^{++}$  и  $\text{Ni}^{++}$ . Определение хрома в водах производилось колориметрическим хроматным методом, разработанным Э. А. Кюрегян, основанном на получении в щелочной среде желтой окраски хром-иона. Чувствительность метода — 5 мкг/л.

Химическому анализу было подвергнуто большое число образцов пород, руд, почв и остаточной коры выветривания.

Полуколичественным спектральным анализом в растениях и сухих остатках вод определялись хром, никель, кобальт и другие элементы.

Практическим результатом работы явилось составление прогнозной гидрогеохимической карты Севанского рудного района по хрому, которая может служить для направления поисково-разведочных работ и проверки возможности применения почвенно-гидрохимического метода при поисках хрома.

## Глава I

### ОБЩИЕ ЧЕРТЫ ГЕОХИМИИ ХРОМА

В этой главе приводятся сведения о геохимии хрома по литературным данным. Кратко излагаются основные физико-химические свойства хрома. Также сжато дается описание внутренних и внешних факторов миграции элемента и его соединений, охарактеризованы его термические свойства и т. д. В этой главе приводятся также данные о миграции хрома как в глубинных частях земной коры, так и в верхней ее части — зоне гипергенеза. Приведены данные о содержании и распределении хрома в породах, почвах, водах и растениях по Кларку и Вашингтону, А. Е. Ферсману, А. П. Виноградову, Хевеши, В. М. Гольдшмиту, Н. М. Страхову, Н. И. Гинзбургу, Д. П. Малюге, А. И. Перельману, М. А. Глаголевой и др. Приводятся сведения о формах нахождения хрома в минералах и горных породах, о его геохимических и гидрогеохимических особенностях и прочее.

## Глава II

### ПРИРОДНЫЕ УСЛОВИЯ РАЙОНА

Севанский рудный район охватывает Красносельский и Басаргечарский районы Армянской ССР и занимает территорию примерно в 800 кв. км.

Отличительной чертой исследованной области является резкая расчлененность рельефа, типичная для высокогорных стран. Особенно это отмечается в северо-западной части, где относительное превышение водораздельных частей над дном долин и ущелий составляет 500—600 м. Абсолютные отметки

колеблются от 2000 до 3400 м. Здесь ярко выражены и интенсивно протекают эрозионные процессы.

Всю остальную часть района занимает обширная Марикская равнина, сложенная четвертичными образованиями.

Наличие в районе крупного водоема (оз. Севан) и большая высота его расположения обусловили сравнительную однородность климата. В целом район характеризуется сухим континентальным климатом. Однако горный рельеф все же создает некоторое разнообразие климата. Выделяются три вертикально-климатических пояса: 1) нагорно-степной с умеренно-теплым климатом; 2) альпийский — с умеренно-холодным горным климатом и 3) горно-тундровый с холодным горным климатом.

Количество годовых осадков для различных климатических поясов колеблется от 300 до 600 мм в год.

В основу выделения типов почв и растительности в исследованном районе положен принцип вертикальной зональности. Выделяются пять типов почв: болотные, горно-каштановые, горные черноземы, горно-коричневые и горно-луговые альпийских ковров.

Выделяемые типы растительности следующие: 1) нагорно-ксерофитная растительность; 2) луговая растительность; 3) лесная растительность.

### Глава III

## ГЕОЛОГИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ РАЙОНА

Севанский рудный район характеризуется сложным геологическим строением, что обусловлено разнообразием литологического состава пород и их возраста, внедрением крупных и малых интрузивных тел различного состава (от ультраосновных до кислых), и, наконец, неоднократными тектоническими движениями, приведшими к изменению нормального расположения стратиграфических свит.

Стратиграфический разрез снизу вверх представлен следующим образом:

Нижний сенон имеет широкое распространение. Представлен сильно измененными диабазовыми и порфиристыми лавами и подчиненными им линзами мраморизованных рифовых известняков, известковистых песчаников и песчаных известняков общей мощностью в 1000 м.

Верхний сенон представлен свитой известняков и мергелей, согласно перекрывающих отложения нижнего сенона, и имеет широкое распространение. Мощность этой свиты достигает 1200 м.

Палеоцен, нижний и средний эоцен сложены трансгрессивной свитой базальных конгломератов и пес-

чанистых известняков с нуммулитовой фауной с общей мощностью, достигающей 270 м.

Средний и верхний эоцен представлен вулканогенной толщей мощностью в 1500 м. Имеет широкое развитие в северо-западной части района и в основном представлен порфиритами, туфобрекчиями и туфоконгломератами.

Олигоцен развит в районе сс. Зод и Инакдаг. Представлен породами вулканогенной толщи в основном андезитами, липаритами, туфобрекчиями и известняками. В бассейне р. Тертер мощность этих отложений достигает 2000 м.

Плиоцен с видимой мощностью в 150 м имеет незначительное распространение и выражен толщей конгломератов и брекчий с прослойками суглинков.

Современные отложения выражены аллювиально-делювиальными наносами, представленными галечниково-щебневым, галечным и песчано-глинистым материалом. Наибольшее развитие они имеют на юго-востоке района, где образуют обширную Масрикскую равнину.

В районе имеют широкое развитие интрузии основного и ультраосновного состава, датируемые как верхнеэоценовые. С северо-запада на юго-восток в виде отдельных массивов располагаются: Шоржинский, Адатапинский, Арданишский, Джил-Сатанахачский, Кясаманский и Караиман-Зодский. К ним пространственно и генетически приурочен ряд небольших по масштабу месторождений высококачественных руд хромистого железняка. Наиболее значительными из них являются: Шоржинское, Джильское, Бабаджанское и др.

Другой особенностью Севанского рудного района является наличие небольших по своим размерам гранитоидных массивов, с которыми генетически связаны сильно окварцованные и пиритизированные зоны с золотом и проявлениями сурьмы и ртути.

## Глава IV

### ГИДРОГЕОЛОГИЧЕСКИЕ И ГИДРОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ РАЙОНА

Севанский рудный район в гидрогеологическом отношении представляет собою открытую структуру с активным водообменом. Гидродинамические условия района обусловлены эрозийными врезами многочисленных рек, которые в каждом конкретном случае могут быть рассмотрены как самостоятельные гидрогеологические объекты.

По глубине циркуляции подземных вод в вертикальном

разрезах нами в пределах описываемого района выделяются три гидродинамические зоны: 1) зона местного стока; 2) зона регионального стока (региональным базисом эрозии принимается зеркало воды оз. Севан); 3) зона вод глубокой циркуляции.

В геохимических процессах, способствующих окислению, переходу и дальнейшей миграции хрома и других химических элементов в природных растворах, основную роль играют воды верхней зоны — зоны местного стока.

В вертикальном профиле зона местного стока подразделяется на: а) подзону аэрации, б) подзону грунтово-трещинных вод, в) подзону пластово-трещинных вод.

Широкое распространение имеют воды подзоны грунтово-трещинных вод, циркулирующие по породам нижнего и верхнего мела и эоцена, представленным порфиритами, андезитами, диоритами и известняками, а также воды, циркулирующие по трещинам основных и ультраосновных пород верхнеэоценового возраста.

Пластово-трещинные воды развиты в пределах распространения нормально осадочных отложений, где основное движение подземных вод происходит по плоскостям напластования известняков.

Характерной чертой вод зоны местного стока является их неглубокая кратковременная циркуляция и слабая минерализация.

Формирование химического состава подземных вод зоны местного стока происходит исключительно в продуктах выветривания горных пород и в почвах. В региональном плане с изменением биоклиматических условий наблюдается тенденция возрастания величины общей минерализации с севера на юг. Так в пределах высокогорных участков с нагорно-тундровым климатом и распространением горно-луговых почв, развитых на известняках и туфогенах верхнего мела и средне-верхнего эоцена, величина минерализации вод при гидрокарбонатно-кальциево-магниевом типе колеблется в пределах 110—340 мг/л. С изменением горного холодного климата альпийских высот на горно-степной континентальный климат на юге района меняется и состав почв. Здесь развиты в основном горно-каштановые почвы сухих степей. Общая минерализация вод зоны местного стока превышает 500 мг/л. Воды характеризуются гидрокарбонатно-хлоридно-магниево-кальциевым составом.

Основная обстановка природных вод района по газовому составу — окислительная. Она характеризуется: присутствием в водах растворенного кислорода (7,8—9,2) мг/л, содержанием  $\text{CO}_2$  (4,4—17,6) мг, окислительно-восстановительным потенциалом  $E_h > + 0,3$  в.

По величине рН, колеблющейся в пределах от 7,5 до 8,7,

и незначительной минерализации подземные воды относятся к группе вод нейтральных и слабощелочных.

По комбинации важнейших компонентов, а также по содержанию свободного кислорода, природные воды района относятся к гидрокарбонатным, преимущественно кальциевым.

## Глава V

### ХРОМ В ГОРНЫХ ПОРОДАХ РАЙОНА

С целью изучения закономерности в распределении хрома и некоторых других элементов в горных породах нами в пределах Севанского рудного района были выделены следующие пять главных типов пород:

1. Ультраосновные породы — преимущественно перидотиты, распространенность которых значительно выше, чем дунитов и пироксенитов;
2. Основные породы — преимущественно габбро;
3. Средние породы — порфириты, андезиты и диориты;
4. Осадочные породы — преимущественно известняки, песчаники и песчаные известняки;
5. Метаморфические разности ультраосновных пород — преимущественно серпентиниты и реже листвениты.

Средние содержания Cr, Ni, Co, Fe<sup>3+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Al, Si, Ca, Mg, Na в указанных выше породах были выведены методом вариационной статистики на основании полных химических анализов пород.

Построенные для всех этих элементов кривые распределения позволили нам также определить их модальные (Мо) значения, которые в большинстве случаев совпадают с среднеарифметическими.

Полученные результаты дали нам возможность определить место хрома в ряду гипергенной миграции элементов в коре выветривания вышеназванного региона и сопоставить наши данные с данными, приведенными А. П. Виноградовым (1962) и Turekian and Wedepohl (1961) (табл. 1).

Для перидотитов исследуемого района характерны пониженные содержания кобальта, железа и натрия. Некоторое повышенное содержание наблюдается для кальция.

Основные породы характеризуются повышенным содержанием хрома, алюминия и кальция. Несколько занижены значения железа и кремния.

Таблица 1

Среднее содержание Na, Mg, Al, Si, Ca, Cr Fe, Co, Ni в породах Советского рудного района  
в сравнении с кларковыми данными

Элементы	Севанский рудный район					А. П. Виноградов (1962)				Turekian and Wedepohl (1961 г.)		
	Ультра-основные породы (перидотиты, дуниты и др.)	Основные породы (габбро)	Средние породы (порфири-ты, диориты, андезиты)	Осадочные породы (известняки)	Метаморфические породы (серпентиниты)	Ультра-основные породы (дуниты и др.)	Основные породы (базальты, габбро и др.)	Средние породы (диориты, андезиты)	Осадочные породы (глины и сланцы)	Ультрабазиты	Базальты	Осадочные породы (известняки).
Na	$1,5 \cdot 10^{-1}$	1,98	3,02	$3,5 \cdot 10^{-1}$	$1,6 \cdot 10^{-1}$	$5,7 \cdot 10^{-1}$	1,94	3,0	$6,6 \cdot 10^{-1}$	$4,2 \cdot 10^{-1}$	1,80	$4,10^{-1}$
Mg	27,9	4,3	1,97	1,10	26,35	25,9	4,5	2,18	1,34	20,40	4,6	4,7
Al	$8,1 \cdot 10^{-1}$	9,93	8,67	1,79	1,29	$4,5 \cdot 10^{-1}$	8,76	8,85	10,45	2,0	7,8	$4,2 \cdot 10^{-1}$
Si	18,15	22,42	29,05	10,45	17,24	19,0	24,0	26,0	23,8	20,50	23,0	2,4
Ca	1,07	8,53	1,73	22,15	1,51	$7 \cdot 10^{-1}$	6,72	4,65	2,53	2,5	7,6	30,2
Cr	$2,1 \cdot 10^{-1}$	$9 \cdot 10^{-2}$	$5,10^{-3}$	$1,10^{-2}$	$2,1 \cdot 10^{-1}$	$2 \cdot 10^{-1}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$1,6 \cdot 10^{-1}$	$1,7 \cdot 10^{-2}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$
Fe	6,10	5,80	5,48	3,07	5,49	9,85	8,56	5,85	3,33	9,4	8,65	$3,8 \cdot 10^{-1}$
Co	$8 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$3,5 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$4,5 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$4,8 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$
Ni	$2 \cdot 10^{-1}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$	$5,10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-3}$	$7 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-1}$	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$5,5 \cdot 10^{-3}$	$9,5 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-1}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-3}$

Средние породы (порфириты) отличаются повышенным содержанием кобальта и, наоборот, пониженным содержанием кальция.

Сравнивая наши данные с данными Turekian and Wedepohl (табл. 1) для осадочных пород (известняков) можно заметить, что содержание рассматриваемых элементов в породах изучаемого района, за исключением кальция, — повышенное.

В породах и рудах района хром находится в соединении в виде  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , где хром трехвалентен.

Наиболее характерными минеральными видами являются: магнохромит, с содержанием  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  от 43 до 51% и хром-пикотит, с содержанием  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  от 28 до 41%.

## Глава VI

### ХРОМ В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ РАЙОНА

Хром является характерным элементом природных вод изученного района. Содержание его в водах колеблется от слабых следов до 2,0 мг/л. Наиболее высокие содержания хрома (0,17—2,0 мг/л) отмечены в поверхностных водах, характеризующихся гидрокарбонатно-кальциевым составом. В рудничных водах хромит-магнетит-никелевых зон минерализации, при гидрокарбонатно-магниевом типе, содержание хрома составляет 0,003—0,034 мг/л.

При вычислении средних содержаний хрома и некоторых других элементов в водах, дренирующих ультраосновные, основные, средние, осадочные и метаморфические породы, нами был применен метод вариационной статистики. Выявленные этим путем средние содержания хрома, никеля, кобальта, а также некоторых других элементов, позволили нам количественно оценить гидрохимический фон и провести оптимальную границу между фоновыми и поисковыми значениями хрома.

Данные о распространенности Cr, Ni, CO,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ , Al, Si, Ca, Mg, Na, в природных водах района приведены в табл. 2.

При изучении вопроса о возможных формах нахождения хрома в природных растворах, характеризующихся нормальными поверхностными условиями, нами, в первую очередь, изучалось состояние (путем фильтрации и ультрафильтрации) хрома в этих растворах.

Результаты исследований сведены в таблице 3.

Таким образом, в природных водах Севанского рудного района, характеризующихся значениями  $\text{pH} = 7,5 \div 8,7$ ,  $E_h \sim 0,4$  в. и содержанием хрома от 0,003 до 2,150 мг/л, более

Распространение *Cr, Ni, Co, Fe<sup>3+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Al, Si, Ca, Mg, Na, Cl, SO<sub>4</sub>* в природных водах  
Севанского рудного района

Ион	В водах из ультра-основных пород		В водах из основных пород		В водах из метаморфических пород		В водах из средних пород		В водах из осадочных пород	
	количество анализов	среднее содержание, мг/л	количество анализов	среднее содержание, мг/л	количество анализов	среднее содержание, мг/л	количество анализов	среднее содержание, мг/л	количество анализов	среднее содержание, мг/л
Cr	87	0,070	55	0,15	29	0,09	95	0,05	77	0,06
Ni	72	0,004	58	0,003	29	0,004	86	0,002	72	0,003
Co	73	0,004	63	0,003	29	0,005	82	0,002	75	0,004
Fe <sup>3+</sup>	35	0,46	20	0,38	16	0,35	47	0,66	8	0,32
Fe <sup>2+</sup>	38	0,08	20	0,11	14	0,10	53	0,50	8	0,17
Al	13	0,14	10	0,05	12	0,12	12	0,19	11	0,17
Si	12	9,3	12	10,66	13	8,9	12	7,81	11	7,17
Ca	85	24,0	63	29,16	28	20,41	97	35,75	79	42,37
Mg	81	26,0	63	9,36	28	21,51	98	8,96	81	11,67
Na	83	17,29	63	18,72	28	18,50	92	18,90	79	10,46
Cl	86	10,63	63	9,53	28	8,05	99	6,14	82	9,12
SO <sub>4</sub>	81	8,07	63	10,67	28	7,5	93	10,68	78	9,14

Таблица 3

№№ проб	Содержание Сг. мг/л до филь- трации	Содержание	
		после филь- трации в мг/л	после филь- трации в %
		Обыкновенный фильтр	
1	0,182	0,084	46,1
2	0,552	0,396	71,7
3	0,253	0,171	67,5
4	0,253	0,184	72,7
5	0,644	0,465	72,2
6	0,109	0,082	75,2
7	1,150	0,813	70,6
8	0,230	0,117	50,8
9	0,345	0,205	59,4
		Фильтр Зейца	
10	0,410	0,296	72,1
11	0,348	0,251	72,1
12	0,253	0,148	58,5
13	0,205	0,117	57,0
14	0,171	0,098	57,3

чем 63% содержания хрома приходится на ионную форму, остальная часть — на коллоиды и недиссоциированные молекулы.

В природных водах Севанского рудного района нами также изучалось количественное соотношение трех- и шестивалентного хрома. Определение  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Cr}^{6+}$  производилось методом, разработанным А. А. Резниковым, Е. П. Муликовской, И. Ю. Соколовым (1963) и дополненным А. А. Нечаевой. Чувствительность метода позволяет определить хром в количестве 5 мкг/л при работе с 250 мл. воды.

Результаты анализов приведены в таблице 4.

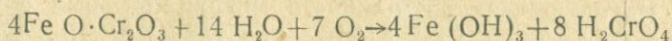
Таблица 4

№№ проб	Содерж. Сг. мг/л до филь- трации	Содержание Сг		Содерж. $\text{Cr}^{3+} + \text{Cr}^{6+}$ в мг/л	Содерж. $\text{Cr}^{3+}$ в мг/л	Содерж. $\text{Cr}^{6+}$ в мг/л
		после филь- трации в мг/л	после филь- трации в %			
15	0,052	0,032	61,5	0,032	0,008	0,024
16	0,148	0,098	66,2	0,098	0,026	0,072
17	0,301	0,189	62,7	0,190	0,047	0,143
18	0,205	0,137	66,8	0,138	0,036	0,102
19	0,345	0,205	59,4	0,205	0,050	0,155

Рассматривая табл. 4 видим, что в природных растворах изучаемого района хром находится как в трехвалентной, так и в шестивалентной форме. Вероятная форма нахождения хрома в этих водах, судя по основным предопределяющим факторам (имеется в виду pH и Eh среды), это — гидроокись хрома —  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ , где хром представлен в трехвалентной форме и — хромат-ион —  $\text{CrO}_4^{2-}$ , где хром шестивалентен.

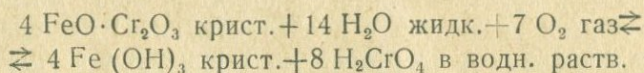
Наличие в природных водах изучаемого района  $\text{Cr}^{6+}$  в форме  $\text{CrO}_4^{2-}$  позволяет предполагать, что хромат-ион выступает в виде аниона в хромовой кислоте —  $\text{H}_2\text{CrO}_4$ .

Образование хромовой кислоты при водяно-воздушном окислении хромита можно представить по схеме:



Возможность такого хода реакции при геохимических процессах, происходящих при поверхностных условиях, была рассчитана путем применения данных термодинамики.

Вышеприведенную реакцию можно рассматривать, как реакцию между твердым веществом и почти чистой водой с участием газовой фазы (Гаррелс Р., 1962). Пренебрегая примесями труднорастворимого хромшпинелида, а также слабой минерализацией гидрокарбонатно — преимущественно-кальциевых вод, это химическое уравнение можно привести в следующий вид:



Подставляя значения свободных энергий этих соединений, мы получим:

$$\Delta F_f^0 4\text{Fe}(\text{OH})_3 + \Delta F_f^0 8\text{H}_2\text{CrO}_4 - \Delta F_f^0 4 \text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 - \Delta F_f^0 14 \text{H}_2\text{O} - \\ - \Delta F_f^0 7 \text{O}_2 = \Delta F^0 \text{ реакции}^* \\ (-664,0) + (-1479,2) - (-1234,4) - (-793,66) - 7(0) = - \\ -115,14 \text{ ккал.}$$

Таким образом,  $\Delta F^0$  реакции равна — 115,14 ккал, т. е. рассчитанная стандартная свободная энергия отрицательна. Следовательно, полученные продукты реакции по отношению к исходным веществам устойчивее. Это означает, что в условиях земной поверхности в сильно разбавленных растворах гидроокись железа устойчивее закиси железа, а хромовая кислота — окиси хрома.

Исходя из вышеизложенного, можно сделать следующие выводы:

\*  $\Delta F^0$  реакции =  $\Sigma \Delta F^0$  продуктов реакции —  $\Delta F_f^0$  реагирующих веществ (Гаррелс. 1962).

а) В ландшафтных зонах, характеризующихся сухим континентальным климатом, резко расчлененным рельефом, в условиях окислительной обстановки и щелочной среды хром находится в природных растворах как в виде  $\text{Cr}^{3+}$ , так и в виде  $\text{Cr}^{6+}$ , причем большая часть его приходится на  $\text{Cr}^{6+}$ , а меньшая на  $\text{Cr}^{3+}$ .

б) Наиболее вероятная форма нахождения шестивалентного хрома в водах в условиях одинаковых температур и давлений и прочих свойств окружающей среды (имеется в виду рН, Eh природных вод и др.) является  $\text{CrO}_4^{2-}$ , выступающий в хромовой кислоте в виде аниона. Наиболее вероятная форма трехвалентного хрома —  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ .

в) Не исключена возможность миграции хрома в указанных водах в виде  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , а также в комплексе с органическими соединениями, в адсорбированном состоянии на поверхности мицелл, глинистых минералов, железистых, марганцевых и кремневых гелей.

Изучение интенсивности водной миграции хрома и других элементов в пределах среднегорного ландшафта, характеризующегося приведенными выше физико-географическими, геолого-гидрогеологическими, гидрохимическими и др. условиями, показывает, что хром попадает в ряды сильных и средних мигрантов в зависимости от литологического состава пород, в которых циркулируют природные растворы.

Для характеристики интенсивности водной миграции хрома и других элементов в пределах данного ландшафта, дифференцированного на отдельные территории с однородным геолого-литологическим строением, нами был использован предложенный А. И. Перельманом (1955) коэффициент водной миграции ( $K_x$ )\*.

Вычисление  $K_x$  хрома и других элементов в водах, циркулирующих в пределах развития ультраосновных, основных, метаморфических, средних и осадочных пород, позволило нам определить место хрома в рядах миграции (табл. 5), а также сравнить его миграционную способность с миграционными способностями некоторых других элементов в природных водах Севанского рудного района.

Таким образом, в охарактеризованной выше ландшафтной зоне хром ведет себя аналогично двухвалентному катиону магния. Однако, несмотря на это, миграция хрома в зоне гипергенеза резко отлична от миграции магния. Такое отличие вызвано геохимическими свойствами самого элемен-

---

\*  $K_x = \frac{m_x \cdot 100}{a \cdot p_x}$ , где  $m_x$  — содержание элемента  $x$  в воде, г/л;  $a$  —

минеральный остаток воды, г/л;  $p_x$  — содержание элемента  $x$  в горных породах, %.

Интенсивность миграции некоторых элементов в природных водах зоны гипергенеза, дренирующих различные типы пород, в пределах среднегорного рельефа (обстановка окислительная)

№№ ряда	Интенсивность миграции	О к с л и т е л ь н а я   о б с т а н о в к а																																		
		ультраосновные породы						Основные породы						метаморфические породы						средние породы						осадочные породы										
		значения Кх						значения Кх						значения Кх						значения Кх						значения Кх										
		1000	100	10	1	0,1	0,01	0,001	1000	100	10	1	0,1	0,01	0,001	1000	100	10	1	0,1	0,01	0,001	1000	100	10	1	0,1	0,01	0,001	1000	100	10	1	0,1	0,01	0,001
1	Очень сильная	Cl, S						Cl						Cl, S						Cl, S						Cl										
2	Сильная	Na, Ca						S, Na Ca						Na, Ca						Cr, Ca Na, Mg						Na, S Cr, Mg										
3	Средняя	Mg, Si Cr, Co						Mg, Si Cr, Co Ni						Mg, Cr Si, Co						Ni, Co Si						Ca, Si Ni, Co										
4	Слабая и очень слабая	Al, Fe <sup>3+</sup> , Fe <sup>2+</sup> , Ni						Fe <sup>3+</sup> , Fe <sup>2+</sup> Al						Fe <sup>3+</sup> , Fe <sup>2+</sup> Ni						Fe <sup>3+</sup> , Fe <sup>2+</sup> , Al						Fe <sup>3+</sup> , Al, Fe <sup>2+</sup>										

та. Обладая переменной валентностью, хром может участвовать в окислительно-восстановительных реакциях, а магний, обладая постоянной валентностью, не участвует в этих реакциях.

Из элементов семейства железа по поведению в водах зоны гипергенеза Севанского рудного района ближе всего к хрому стоит кобальт. Такая парагенетическая ассоциация кобальта с хромом в природных водах объясняется той обстановкой, которую мы наблюдаем в пределах описываемой ландшафтной зоны. И прежде всего переходу кобальта в воду и дальнейшей его миграции способствует окислительная обстановка окружающей среды.

На основании приведенного ряда интенсивности миграции и химического анализа пород, почв и вод все рассматриваемые элементы и соединения подразделяются нами на четыре основные группы (повышенные содержания типоморфных и связанных с ними элементов отмечаются одновременно в двух-трех группах):

1. Остаточные продукты выветривания:

Al, Si, Fe, Ni;

2. Гидрогенные элементы и соединения:

Ca, Mg, Na, Cl, SO<sub>4</sub>, HCO<sub>3</sub>, Cr, Co;

3. Накапливающиеся в почвах:

Ca, Si, Mg, Fe, Na;

4. Накапливающиеся в растениях:

K, Ca, Ni, Co, Cr, частично Fe и Si.

Таким образом, в пределах данного ландшафта направленность процесса выветривания ведет к образованию обизвесткованной коры выветривания, что выражается в подвижности углекислого кальция и магния в зоне гипергенеза. Подвижность этих соединений обуславливает избыток и дефицит ряда элементов в продуктах выветривания и водах данного района. В частности, как отмечалось выше, содержание хрома в водной среде и коре выветривания зависит от соотношения содержаний в них кальция и магния.

## Глава VII

### РАСТВОРИМОСТЬ ХРОМШПИНЕЛИДОВ И ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ ХРОМА ПРИРОДНЫМИ ВОДАМИ ИЗ РУД И ПОРОД

Нами экспериментально изучалось влияние главных ионов природных вод на растворение и переход хрома из руд в водный раствор.

Пробы хромшпинелидов (где Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> составлял 51%) бы-

ли измельчены до порошка и по одному грамму помещены в стеклянные цилиндры. Затем их заливали растворами, содержащими различные концентрации ионов  $\text{SO}_4$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{HCO}_3$ ,  $\text{Ca}$ ,  $\text{Mg}$  и  $\text{Na}$ . Для анионов были приготовлены соответствующие соли натрия:  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaHCO}_3$ . Для катионов были приготовлены соответствующие соли  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MgCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  различных концентраций. Полученные при опытах растворы анализировались на хром колориметрическим методом.

Таблица 6

Влияние главных ионов природных вод  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ , и  $\text{Na}^+$  на миграцию хрома из руд в водный раствор (при продолжительности опытов в пять суток)

Раствор	Содержание Cr в растворе после опытов при pH 6,6—7,0	Содержание Cr в растворе после опытов при pH 8	Раствор	Содержание Cr в растворе после опытов при pH 7,5—8,4	Содержание Cr в растворе после опытов при pH 9
	в мг/л	в мг/л		в мг/л	в мг/л
$\text{Na}_2\text{SO}_4$			$\text{Na}_2\text{CO}_3$		
1. 20 мг/л $\text{SO}_4^{2-}$	не обн.	0,30	1. 60 мг/л $\text{Na}^+$	0,20	0,25
2. 100 мг/л $\text{SO}_4^{2-}$	не обн.	0,34	2. 300 мг/л $\text{Na}^+$	0,24	0,27
3. 1000 мг/л $\text{SO}_4^{2-}$	не обн.	0,41	3. 3000 мг/л $\text{Na}^+$	0,34	0,38
$\text{NaCl}$			$\text{CaCO}_3$		
1. 20 мг/л $\text{Cl}^-$	не обн.	0,27	1. 60 мг/л $\text{Ca}^{2+}$	0,14	0,20
2. 100 мг/л $\text{Cl}^-$	не обн.	0,34	2. 300 мг/л $\text{Ca}^{2+}$	0,14	0,20
3. 1000 мг/л $\text{Cl}^-$	не обн.	0,34	3. 3000 мг/л $\text{Ca}^{2+}$	0,14	0,27
$\text{NaHCO}_3$			$\text{MgCO}_3$		
1. 400 мг/л $\text{HCO}_3^-$	не обн.	0,30	1. 40 мг/л $\text{Mg}^{2+}$	0,20	0,27
2. 2000 мг/л $\text{HCO}_3^-$	не обн.	0,34	2. 200 мг/л $\text{Mg}^{2+}$	0,27	0,34
3. 20000 мг/л $\text{HCO}_3^-$	не обн.	0,37	3. 2000 мг/л $\text{Mg}^{2+}$	0,34	0,41

Результаты экспериментов сведены в таблице 6. Как показывают результаты экспериментальных работ, при  $\text{pH}=6,6 \div 7,0$  главные анионы природных вод несколько не влияют на переход хрома из руд и пород в водный раствор. При более высоких значениях pH (для увеличения pH прибавляли раствор  $\text{NaOH}$  п/10 0,26—0,3 мг/л) наблюдается миграция хрома из руд в раствор.

По степени воздействия катионов на переход хрома из руд в раствор на первом месте стоят  $\text{Na}^+$  и  $\text{Mg}^{2+}$ , на втором  $\text{Ca}^{2+}$ .

Серия опытов была проведена при изучении влияния кислорода на миграцию хрома в водную среду.

Другая серия опытов на растворение хромшпинелидов была проведена в кислородсодержащих водах в присутствии  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Полученные результаты сведены в таблицах 7, 8. (В пробу № 1, являющуюся эталоном, кислород не подавался. Для изменения рН среды в пробы №№4, 7 добавлялся 10% раствор  $\text{NH}_4\text{OH}$ ).

Таблица 7

*Влияние кислорода на переход хрома из руд в водный раствор (при продолжительности опытов 10 суток)*

Хромшпинелид в г.	№ пробы	Раствор	Объём раствора в мл.	рН раствора	Время насыщения раствора кислородом, мин.	Содержание хрома в растворе мг/л.
1	1	$\text{H}_2\text{O}$	500	7,4	—	не обн.
1	2	$\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	500	7,4	18	не обн.
1	3	$\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	500	7,5	30	0,007
1	4	$\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	500	8,4	30	0,009

Рассматривая таблицу 7, можно заметить, что даже при незначительном насыщении кислородом воды хром переходит из руд в раствор. Следовательно, при длительных процессах окисления, протекающих в природе в щелочной среде, хром будет энергично мигрировать из руд и пород в природные растворы.

Таблица 8

*Влияние кислорода на миграцию хрома из руд в водный раствор в присутствии  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (при продолжительности опытов 10 суток)*

Хромшпинелид в г.	№ пробы	Раствор	Объём раствора в мл.	Добавки $\text{K}_2\text{CO}_3$ в г.	рН раствора	Время насыщения раствора кислородом, мин.	Содержание хрома в растворе, мг/л.
1	5	$\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	500	0,5	8,4	18	0,018
1	6	$\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	500	0,5	8,4	30	0,214
1	7	$\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	500	0,5	9	30	0,257

Полученные результаты (табл. 8) также показывают, что при окислении растворов в присутствии  $K_2CO_3$  значительно повышается миграция хрома из руд в воду. Присутствие  $K_2CO_3$  способствует образованию щелочной среды, что позволяет удерживать в растворе значительное содержание хрома.

Миграция хрома в природных водах зоны гипергенеза Севанского рудного района теснейшим образом связана с проявлением химической активности и сорбционных свойств горных пород.

Исследования показывают, что осадочные породы (известняки) не способствуют выпадению хрома из проходящих через них растворов. На участке развития известняков содержание хрома в водах высокое (достигает 1,7 мг/л). Воды имеют слабощелочную реакцию ( $pH=7,5$ ). Потоки рассеяния прослеживаются на значительном расстоянии от зон минерализации (более 1,5 км). Основные и ультраосновные породы активно влияют на миграцию хрома в природных водах. Содержание хрома в поверхностных водах, циркулирующих в указанных породах, достигает 0,6 мг/л. Воды имеют слабощелочную реакцию ( $pH=7,5-8$ ). Потоки рассеяния прослеживаются на небольшие расстояния (500—600 м). Особенно большое влияние оказывают на выпадение хрома из вод ультраосновные породы. Исследования рудничных вод Шоржинского месторождения показывают, что миграция хрома происходит весьма слабо, потоки рассеяния невелики. Содержание хрома в водах низкое (0,003—0,03 мг/л).

Воды имеют сравнительно повышенную минерализацию и характеризуются большим содержанием иона магния.

В рудничных водах наблюдается резкое понижение хрома с увеличением магния, что позволяет говорить об антогоничности этих элементов. Это хорошо связывается с гипогенной минералогией хрома, где хром находится в прочной связи с магнием.

В течение 1959, 1960 и 1963 гг нами на территории Севанского рудного района проводились режимные наблюдения на 13 водосточниках. Эти исследования преследовали своей целью выявление закономерности изменения содержаний хрома в природных водах в зависимости от атмосферных осадков.

Результаты анализов показали, что с выпадением большого количества осадков содержание хрома в грунтовых водах значительно уменьшается.

Таким образом, атмосферные осадки являются одним из определяющих факторов, влияющих на миграцию хрома в природных водах.

ХРОМ В ПОЧВАХ И РАСТЕНИЯХ СЕВАНСКОГО  
РУДНОГО РАЙОНА

Для изучения закономерности распределения и миграции хрома в почвах в пределах Севанского бассейна было составлено несколько послонных почвенных разрезов на различных типах пород.

В горно-лесных коричневых почвах, развитых на ультраосновных и осадочных породах, содержание хрома значительно ниже, чем в почвообразующих породах. Хром в этих типах почв преобладает над никелем и кобальтом.

В горно-луговых коричневых почвах содержание хрома составляет от 0,001 до 0,03%. Здесь, также как и в первом случае, хром преобладает над никелем и кобальтом.

Накопление хрома, а также никеля и кобальта в указанных типах почв наблюдается в верхних гумусовых горизонтах. Для всех трех элементов отмечается плавное убывание их содержания с глубиной.

Обогащение хромом верхних горизонтов является результатом малой подвижности элемента в условиях кислой среды, вызванной наличием органических кислот.

В целом, как горно-лесные, так и горно-луговые почвы в изучаемом районе обеднены хромом.

Для сравнения было изучено распределение хрома в горно-луговых и горно-каштановых почвах юго-восточного и южного побережий оз. Севан, развитых на базальтах.

Исследования показывают, что хром в почвах этих районов распределен весьма неравномерно. По профилю отмечается плавное убывание содержания хрома с глубиной. Отчетливо наблюдается аккумуляция кобальта в нижних горизонтах (в горно-луговых как кобальт, так и никель вообще отсутствуют, а хром не обнаружен в среднем горизонте). Содержание хрома колеблется от 0,01 до 0,02%.

Изучение распределения и миграции хрома и других рассматриваемых элементов в растительных организмах Севанского рудного района позволило нам сделать вывод, что большинство растений (колючка, молочай, цикорий, желтый бессмертник, восточная акулька, британский девясил, ястребинка, мята, пшеница и др.) хорошо накапливают хром. Как показывают исследования, почти все указанные растения накапливают хром, а также никель и кобальт, в основном в корнях и цветах (распределение элементов изучалось в отдельных частях растительных организмов — корнях, стеблях, листьях и цветах), частично — в стеблях. Концентрация хрома в цветах и листьях еще раз подтверждает, что хром в

достаточном количестве мигрирует в природных водах в ионной форме, ибо недиссоциированные молекулы и коллоиды чрезвычайно трудно проходят через живую перегородку.

Вычисление для всех названных растительных организмов коэффициента биологического поглощения  $A_x^*$  позволяет считать, что все они накапливают хром, никель и кобальт биогенным путем, а не путем захвата.

## Глава IX

### ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ ГИДРОГЕОХИМИЧЕСКОГО МЕТОДА ПОИСКОВ ХРОМА

Изучение внутренних и внешних факторов миграции хрома позволило нам в пределах Севанского рудного района наметить основные гидрогеохимические поисковые признаки на хром и составить прогнозную гидрохимическую карту района.

Основными гидрохимическими поисковыми признаками хрома, помимо повышенного содержания хрома в подземных водах по отношению к общему для данного района гидрохимическому фону, являются:

а) Величина  $pH=7,5 \div 8,7$  и более и окислительно-восстановительный потенциал  $(Eh)=0,4$ в и более. (В условиях окислительной обстановки и щелочной среды хром интенсивно мигрирует).

б) Химический состав природных вод (гидрокарбонатно-магниево-натриевые воды) может служить прямым поисковым признаком, если даже в этих водах содержание хрома составляет незначительное количество.

На основе вышеизложенного нами была составлена прогнозная гидрохимическая карта по хрому.

Исследования проводились следующим образом:

1) При проведении гидрохимических поисков была выбрана геологическая основа м-ба 1:50.000, который обеспечивал нужную густоту точек проб и в то же время позволял охватить все малейшие ответвления гидрографической сети.

2) Ввиду преобладания поверхностного стока над подземным, гидрохимические поиски велись по поверхностному стоку с учетом опробования грунтовых вод.

---

\*  $A_x = \frac{I_x}{p_x}$ , где  $I_x$ —содержание элемента  $x$  в золе растений;

$p_x$ —содержание элемента  $x$  в горной породе или почве, на которой произрастает данное растение.

3) Изучение физико-географических, геолого-литологических и гидрогеологических условий района позволило выделить отдельные микрорайоны (в основном по литологическому составу пород), с присущими для каждого из них фоновыми содержаниями компонентов рудной минерализации.

4) Прогнозная карта составлялась по хрому, при этом учитывалась подвижность элемента в водах, циркулирующих в породах с различным литологическим составом, и величины вторичных ореолов рассеяния. Составленная карта лишена числовых характеристик, которые сильно бы усложнили чтение карты.

Таким образом, на прогнозной гидрохимической карте оконтурены ряд больших и малых аномалий по хрому. Среди них следует отметить Инакдаг-Зодскую, Джанахмедскую, Даринскую и др., представляющие интерес для поисково-разведочных работ.

## СПИСОК

### ОПУБЛИКОВАННЫХ СТАТЕЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Галстян А. Р. Гидрогеология и гидрогеохимия Шоржинского хромитового месторождения. Тезисы докладов молодых научных сотрудников Закавказья. Изд. АН Азерб. ССР, 1959.
2. Галстян А. Р. К вопросу о гидрогеохимии Шоржинского хромитового месторождения. Известия АН Арм. ССР, том XV, № 2, 1960.
3. Галстян А. Р., Долуханова Н. И., Ванцян Г. М. и др. Опыт разработки геохимических и геофизических методов поисков рудных месторождений на территории Армянской ССР. Труды Ин-та геологических наук. Изд. АН Арм. ССР, 1963.
4. Галстян А. Р. Результаты применения гидрогеохимической съемки для поисков месторождений хрома, кобальта и никеля в Армении. ВСЕГИНГЕО научно-технич. совещание по гидрогеологии и инж. геологии «Секция геохимии», 1963.
5. Галстян А. Р. Влияние анионов и катионов природных вод на растворение и переход хрома из руд и пород в воду. Известия АН Арм. ССР, т. XVII, № 2, 1964.

### Приняты к печати

6. Галстян А. Р. Воды хромитовых месторождений. Геология Армянской ССР, т. VI «Подземные воды» Изд. АН Арм. ССР.
7. Галстян А. Р. Гидрогеология северо-восточного побережья оз. Севан. Геология Армянской ССР, т. VI «Подземные воды». Изд. АН Арм. ССР.
8. Галстян А. Р., Долуханова Н. И., Каплянян П. М. и др. Опыт разработки гидрогеохимических методов поисков рудных месторождений в природных условиях Армянской ССР. Труды Всесоюзного научно-технич. совещания по гидрогеологии и инж. геологии.

ВФ 07184

Заказ 803

Тираж 200

---

Полиграфкомбинат Главного управления полиграфической  
промышленности Государственного комитета Совета Министров  
Арм. ССР по печати, Ереван, Теряна 91.

