

Г. А. ГОЛЕВА

ГИДРО-
ГЕОХИМИЯ
РУДНЫХ
ЭЛЕМЕНТОВ

Г. А. ГОЛЕВА

ГИДРОГЕОХИМИЯ
РУДНЫХ
ЭЛЕМЕНТОВ

553.4:556.4



МОСКВА «НЕДРА» 1977



Голева Г. А. Гидрогеохимия рудных элементов. М., «Недра», 1977, 216 с.

В книге рассматриваются процессы миграции и накопления меди, цинка, свинца, ртути, золота, кадмия, селена, германия, мышьяка, молибдена и других рудных элементов в подземных водах зоны гипергенеза и зоны повышенных температур и давлений, палеогидрогеологические условия формирования рудоносных структур и металлоносных рассолов, современная и палеогидрогеохимическая зональность рудных полей и ее поисковое значение, результаты экспериментальных исследований геохимической роли органических веществ в процессах выщелачивания и переноса рудных элементов в подземных водах, новые методы оконтуривания гидрохимических аномалий с помощью построения трехмерных поверхностей. Теоретические положения и методические рекомендации основываются на обобщении результатов многолетних исследований геохимии подземных вод медноколчеданных, полиметаллических, ртутных, молибденовых, золоторудных, вольфрамовых, медно-никелевых, нефтяных, газовых, серных и соляных месторождений СССР.

Книга предназначена для гидрогеологов, геохимиков и геологов.

Табл. 57, ил. 68, список лит. — 212 назв.

Основоположником нового направления в геохимии, получившего в дальнейшем широкое признание под названием гидрогеохимия, был В. И. Вернадский. Его идеи об участии природных вод во всех геохимических процессах на разных стадиях и особенно в процессах формирования и разрушения месторождений полезных ископаемых плодотворно развивались учениками и последователями. Наиболее глубокое и всестороннее отображение они нашли в трудах А. Е. Ферсмана, А. А. Саукова и А. П. Виноградова.

Важную роль в сближении теоретической и экспериментальной гидрогеохимии с задачами поисковой геологии сыграли в дальнейшем гидрогеохимические методы. Научные основы этих методов разработаны большим коллективом советских и зарубежных исследователей, среди которых главное значение на наиболее сложной первой стадии внедрения в практику геологоразведочных работ и доказательства широких перспектив их применения в различных областях народного хозяйства имели работы В. И. Красникова, А. М. Овчинникова, А. А. Бродского и П. А. Удодова.

Усилиями этих ученых в различных регионах страны были созданы методические центры, обеспечивающие поток ценной гидрогеохимической информации, необходимой не только для экспрессной оценки рудоперспективности того или иного региона, но и для решения не менее важных задач охраны окружающей среды и в первую очередь природных вод от загрязнения. В последние годы появились работы, подводящие итоги гидрогеохимических исследований в различных направлениях, поэтому автор считал возможным ограничиться изложением результатов собственных исследований. Очевидно, приводимые в книге сведения будут полезны при выяснении геохимических закономерностей формирования, разрушения и условий сохранения как твердых, так и жидких полезных ископаемых.

Поскольку в предшествующей работе автора «Гидрогеохимические поиски скрытого оруденения» (1968) были рассмотрены главным образом методические вопросы выявления и интерпретации водных ореолов рассеяния рудных тел, в настоящей книге больше внимания уделено процессам выщелачивания, переноса, накопления и осаждения рудных элементов из подземных вод в гипергенных и гидротермальных условиях. Установленные закономерности характеризуются на примере меди, свинца, цинка, ртути, кадмия, золота, молибдена, мышьяка, германия, селена и других рудных элементов.

Большую помощь в сборе и первичной обработке полевого материала на разных этапах исследований автору оказывали Л. Н. Алексинская,

В. И. Белецкий, А. И. Кубанцев, М. В. Торикова. Наиболее трудоемкую часть анализов воды и пород выполнили химики ВСЕГИНГЕО под руководством И. Ю. Соколова (Е. А. Астафьева, В. Д. Щеголева, А. В. Харламова, Т. П. Нечаева) и химики ИМГРЭ под руководством Е. А. Фабриковой, М. Е. Викторовой, А. Д. Миллера и Л. Г. Логиновой (Е. И. Борисова, О. А. Марьина, О. Л. Мушко и др.).

Исследования органических веществ в подземных водах рудных месторождений и минеральных термальных водах проведены совместно с Е. Л. Быковой. Теоретические основы математической обработки гидрогеохимической информации с помощью ЭВМ разработаны Н. А. Огильви и Д. В. Рамм. Программы для построения карт трендовых поверхностей составлены Л. В. Семендяевой.

Ценные советы и замечания по рукописи были сделаны А. И. Перельманом. В подготовке работы к печати помогала Г. А. Антипова.

Всем этим лицам автор выражает глубокую благодарность.

Глава I

КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПРИМЕНЯВШИХСЯ МЕТОДОВ АНАЛИЗА ПОДЗЕМНЫХ ВОД

Надежность интерпретации результатов гидрогеохимических исследований микрокомпонентного состава природных вод определяется главным образом чувствительностью, точностью и воспроизводимостью применяемых методов анализа. В связи с этим при выборе методики определения рудных элементов мы руководствовались в первую очередь этими требованиями. Сопоставление производительности, стоимости и необходимого для анализа объема воды позволило в дальнейшем решить вопрос об экономической эффективности каждого метода и целесообразности его внедрения в практику производственных работ.

Вследствие большого количества исследуемых элементов набор аналитических методов был весьма разнообразным: колориметрический, пламенно-фотометрический, количественный спектральный, полярографический с накоплением на ртутном электроде, бумажно-хроматографический, радиохимический нейтронно-активационный и атомно-абсорбционный (табл. 1).

Все эти методы обладают высокой чувствительностью. Специальными же методическими работами была подтверждена их хорошая воспроизводимость и точность (И. Ю. Соколов, 1974 г.). С целью повышения точности определения валового содержания исследуемых металлов анализируемая проба воды подвергалась предварительной кислотной и термической обработкам, обеспечивающим наиболее жесткое разрушение его комплексных соединений.

Для выяснения наиболее вероятных форм нахождения рудных элементов в подземных водах без нарушения природных физико-химических равновесий применен расчетный метод. Проверка результатов расчетов осуществлялась с помощью экспериментальных методов (центрифугирование, диализ, ионный обмен, экстракция, термическое разложение и др.).

Для отбора проб воды из глубоких несамоизливающихся скважин применялись специально сконструированные для этих целей антикоррозийные герметичные пробоотборники, позволившие определить все необходимые геохимические параметры (E_h , pH , CO_2 , O_2 , H_2 и др.) на различных интервалах глубин, без разгерметизации приемной камеры. Около 70% анализов металлов выполнено в полевых лабораториях. Всего за 1965—1975 гг. произведено около 5 тыс. анализов воды и 800 образцов водовмещающих пород.

Высокоэффективными с точки зрения сокращения объемов отбираемой воды для транспортировки в стационарные лаборатории оказались анализы различных концентратов путем соосаждения металлов из воды непосредственно около водопунктов с гидроокисью алюминия в присутствии сернистого натрия (способ ТПИ), с сульфидом кадмия в присутствии окисного железа (способ ВИТР — ЛТИ), со смесью активированного угля с сульфидом кадмия и другими органическими реагентами. Более подробно все эти методы концентрирования и анализа металлов в природных водах охарактеризованы в специальных методических руководствах (Резников и др., 1970; «Методическое руководство...», 1973 и др.).

Характеристика применявшихся аналитических методов

Анализируемый элемент	Метод определения и среда	Чувствительность, мкг/л	Количество воды, л	Анализируемый элемент	Метод определения и среда	Чувствительность, мкг/л	Количество воды, л
<i>Калориметрический</i>				<i>Радиохимический нейтронно-активационный</i>			
Вольфрам	С дитиолом	0,5	0,5	Золото		0,0001	0,05
Германий	С фенилфлуороном	0,25	1	Серебро		0,0001	0,2
Марганец	Перманганатный	10	0,5	Сурьма		0,001	0,1
Молибден	С роданидом аммония	1	1	<i>Химико-спектральный</i>			
Мышьяк	С сулемой	1	0,25	Золото	Концентрирование на активированном угле	0,002	1
Ртуть	С дитизином	2,5	0,2	Барий	Концентрирование на окисленном угле	50	1
Серебро	С дитизином	1	0,2		<i>Спектральный количественный</i>		
Медь	С ДДК свинца	2	0,1	Висмут	Из сухого остатка воды, минерализованной до 0,1 г/л	0,01	По сухому остатку воды
Фтор	С пирконализатором	200	0,025				
Цинк	С дитизином	5	0,1	<i>Амальгамно-полярграфический</i>			
<i>Амальгамно-полярграфический</i>				Галлий	То же	1	То же
Свинец		0,01	0,01	Медь	»	0,1	»
Медь		0,1	0,01	Олово	»	1,5	»
Цинк		0,1	0,01	Свинец	»	4	»
Кадмий		0,01	0,01	Серебро	»	0,1	»
Висмут		0,01	0,1	Сурьма	»	10	»
Сурьма		0,01	0,01	Кадмий	»	10	»
<i>Пламенно-фотометрический</i>				<i>Атомно-абсорбционный</i>			
Стронций		500	0,05	Медь	Рассолах	20	0,005
Барий		500	0,05	Цинк	То же	500	0,005
Литий		10	0,05	Свинец	»	500	0,005
Рубидий		8	0,05	Марганец	»	100	0,005
Цезий		10	0,05	<i>Бумажно-хроматографический</i>			
<i>Бумажно-хроматографический</i>				Никель		0,01	0,2
Кобальт		0,01	0,15	Кобальт		0,01	0,15
Медь		0,01	0,2	Медь		0,01	0,2
Ниобий		0,01	0,2	Ниобий		0,01	0,2
Тантал		0,01	0,2	Тантал		0,01	0,2
Олово		0,01	0,2	Олово		0,01	0,2
Висмут		0,01	0,2	Висмут		0,01	0,2
Сурьма		0,01	0,15	Сурьма		0,01	0,15

Глава II

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАСПРОСТРАНЕНИЯ И ФОРМЫ МИГРАЦИИ РУДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ

На распределение химических элементов в земной коре большое влияние оказывают формы их нахождения в подземных водах. Особенно важное значение они имеют для познания процессов разрушения и формирования рудных месторождений, минералообразования и геохимической эволюции состава вод во времени и пространстве.

В настоящее время имеется немало работ, в которых с разной степенью детальности и обоснованности рассматриваются формы миграции и осаждения различных химических элементов в подземных водах. Наиболее интересный фактический материал в этом отношении дают геохимические поиски по экзогенным ореолам рассеяния, охарактеризованные в работах Ю. Ю. Бугельского (1963), А. И. Перельмана (1972), С. Р. Крайнова (1973) и других исследователей.

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ФОРМАХ НАХОЖДЕНИЯ РУДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ И СПОСОБАХ ИХ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

С помощью различных методов (ультрацентрифугирование, ультрафильтрация, спектрофотометрия, электродиализ и др.) установлено, что рудные элементы могут мигрировать в виде разнообразных истинно растворенных и взвешенных форм. Наиболее распространенными из них в поверхностных и неглубоких грунтовых водах являются простые и комплексные ионы, нейтральные молекулы, коллоиды и взвеси, адсорбированные на коллоидах и взвешях труднорастворимые соединения различных элементов. С глубиной доля взвешенных частиц обычно резко уменьшается, а истинно растворенных увеличивается.

Подземные воды являются многокомпонентными системами, поэтому экспериментальное определение в них форм нахождения металлов — очень трудоемкий процесс, который еще более осложняется присутствием исследуемых элементов в небольших количествах. Поэтому большинство исследователей отдают предпочтение расчетным методам, используя эксперименты для проверки результатов расчетов. Последние базируются на решении систем уравнений равновесия между химическими компонентами, присутствующими в исследуемых водах.

Расчетный метод, как и всякий другой, имеет достоинства и недостатки. Главное достоинство метода в отличие от экспериментального заключается в возможности одновременного учета сложной многокомпонентной системы природных вод без нарушения ее равновесия. Надежность выводов определяется полнотой сведений и достоверностью применяемых при расчетах констант устойчивости.

Недостатком метода является то, что условно принимается химическое равновесие рассчитываемых систем, тогда как природные воды, особенно поверхностные, представляют собой неравновесные системы. Кроме того, одновременное присутствие в воде органических комплексных соединений свидетельствует о том, что принимаемая за 100% концентрация неорганических форм рассчитываемого компонента не отражает его истинного суммарного содержания. Однако сопоставление расчетов с экспериментальными данными и составом вторичных минералов показало, что ошибка в расчетах не так уже велика по сравнению с ошибками анализа рудных элементов.

Для ориентировочной проверки заряда рассчитанных форм пробы воды, содержащие медь, цинк, свинец, были профильтрованы через катионит КУ-2 и анионит АД-17. Предварительно иониты обрабатывали 5%-ным раствором соляной кислоты до отрицательной реакции на железо, а затем дважды перегнанной дистиллированной водой до нейтральной реакции. Катионит КУ-2 погружали в раствор 10%-ного хлористого натрия, чтобы ионы натрия заместили ионы водорода.

Анионит АД-17 заряжали в хлорформу. После того как ионообменные колонки были загружены ионитами, через них пропускали природную воду различного химического состава, содержащую медь и цинк.

Результаты определений заряда свободных и комплексных ионов рудных элементов приведены в табл. 2, из которой следует, что в кислых водах медь и цинк полностью сорбируются на натрий-катионите, т. е. имеют положительный заряд. При фильтрации же щелочных вод соединения металлов сорбировались как на катионите, так и на анионите. На этом основании сделан вывод, что в щелочных водах простые и комплексные соединения меди и цинка могут иметь не только положительный, но и отрицательный заряд.

На состав форм рудных элементов в водах большое влияние оказывает величина минерализации. В пресных водах рудные элементы мигрируют обычно в виде свободных ионов и простых ионных пар. Появление сложных смешанных (полиядерных) комплексов возможно лишь в сильноминерализованных водах. Устойчивость комплексных соединений металлов в водных растворах весьма различна. В зависимости от физико-химических свойств центрального катиона они могут обладать как большой, так и небольшой устойчивостью. Из этого следует, что при классификации лигандов на слабые и сильные необходимо учитывать свойства центрального катиона. В природных водах с низкой минерализацией комплексные соединения макрокомпонентов солевого состава (натрий, кальций, магний и др.) образуются в таких незначительных количествах, которыми можно пренебречь. При увеличении минерализации подземных вод их влияние на состав форм миграции рудных элементов возрастает. Чем выше комплексообразующая способность лиганда, тем меньше может быть его концентрация.

Расчет форм нахождения в воде даже одного рудного элемента требует знания не менее четырех-пяти констант его комплексных соединений. Содержание каждого из них рассчитывается путем решения системы уравнений, отражающих закон действующих масс. При небольшой концентрации лигандов вероятность образования большого количества форм невелика. Определение коэффициентов активности лучше всего производить по формуле С. Дэвиса

$$-\lg f_i = AZ_i^2 \left(\frac{V_{\mu}}{1 + V_{\mu}} - 0,2\mu \right),$$

Результаты экспериментальных исследований заряда форм миграции меди и цинка в подземных водах

Химическая характеристика анализируемых проб воды			Содержание меди, мг/л			Содержание цинка, мг/л		
рН	общая минерализация, г/л	состав основных ионов, мг·экв-%	Содержание меди, мг/л			Содержание цинка, мг/л		
			исходное	после фильтрации через катионит	после фильтрации через анионит	исходное	после фильтрации через катионит	после фильтрации через анионит
4.9	1.96	$\frac{Cl63SO_437}{Na89Mg5}$	5	Не обн.	5	400	Не обн.	400
4.7	1.4	$\frac{Cl54SO_446}{Na70Mg16}$	2	То же	2	300	То же	300
4.8	1.9	$\frac{Cl64SO_436}{Na91Ca4}$	20	»	20	100	»	100
4.9	1.6	$\frac{SO_483Cl17}{Na74Mg14}$	5	»	5	225	»	225
4.7	1.5	$\frac{SO_467Cl33}{Na81Mg10}$	10	»	10	350	»	350
4.8	1.2	$\frac{SO_4100}{Na77Mg12}$	10	»	10	500	»	500
7.1	0.08	$\frac{HCO_349Cl29SO_422}{Na66Ca17Mg17}$	2	»	2	35	»	35
4.8	4.9	$\frac{SO_4100}{Na66Fe3+15Fe^{2+}10}$	30	»	30	450	»	450
8.3	3.1	$\frac{SO_485Cl14}{Na66Ca34}$	Не обн.	»	Не обн.	20	»	20
6.8	0.7	$\frac{SO_478Cl14}{Ca94}$	То же	»	То же	10	»	10
8.9	1.2	$\frac{SO_486Cl11}{Na65Ca35}$	»	»	»	15	»	15
7.3	0.5	$\frac{HCO_378Cl12}{Ca68Na31}$	20	10	10	20	20	10
7.4	0.8	$\frac{HCO_381Cl13}{Na76Ca13}$	230	120	109	405	200	204
7.6	0.6	$\frac{HCO_379SO_410}{Na82Ca15}$	85	25	60	120	55	63

где A — константа, зависящая от температуры; Z_i — валентность иона; μ — ионная сила раствора; $\mu = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2$; C_i — концентрация ионов в г·ион/л.

Нейтральные комплексы типа $PbSO_4^0$ имеют коэффициенты активности, близкие к единице, поэтому при расчете учитываются значения их концентраций. Константа равновесия реакции образования n -ого комплекса с лигандом $L^{(j)}$ определяется уравнением

$$K_n^{(i)} = \frac{[ML_n^{(j)}]}{[M][L^{(j)}]^n}, \text{ откуда } [ML_n^{(j)}] = K_n^{(j)} [M][L^{(j)}]^n.$$

В результате суммарное содержание металла ($\sum M$) будет равно

$$(\sum M) = [M] + \sum_{j=1}^l \sum_{n=1}^t K_n^{(j)} [M] [L^{(j)}]^n = [M] \left(1 + \sum_{j=1}^l \sum_{n=1}^t K_n^{(j)} [L^{(j)}]^n \right).$$

Относительное содержание же любого комплекса

$$\alpha_n^{(j)} = \frac{K_n^{(j)} [M] [L^{(j)}]^n}{\sum M} = \frac{K_n^{(j)} [L^{(j)}]^n}{1 + \sum_{j=1}^l \sum_{n=1}^t K_n^{(j)} [L^{(j)}]^n}.$$

С целью упрощения расчета часть лигандов следует исключить. По мнению Г. А. Соломина (1973), комплексы типа $ML_2^{(j)}$, $ML_3^{(j)}$ необходимо учитывать только при высоких концентрациях лигандов для двух- и трехвалентных металлов.

Расчет форм макрокомпонентов В. И. Гудзь и А. М. Эленбоген (1970) рекомендуют производить отдельно, так как содержание их в водах обычно значительно выше, чем содержание металлов, которые поэтому практически не влияют на соотношение в подземных водах форм макрокомпонентов. В связи с этим при определении водных форм металлов достаточно рассчитать концентрации незакомплексованных неорганических лигандов и тем самым упростить второй этап расчета. В работах вышеупомянутых исследователей доказана возможность пренебрежения рядом комплексов, не образующих устойчивых соединений в диапазоне распространенных природных значений pH и Eh. В то же время, несмотря на обычно малые количества ионов водорода и гидроксидов, их значение в комплексообразовании рудных элементов так же велико, как и значения Eh для элементов, обладающих переменной валентностью.

Для определения миграционных форм последних обычно пользуются следующим уравнением:

$$Eh = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_M^{(m+n)+}}{a_M^{m+}},$$

где Eh — потенциал, измеренный в данных условиях; E^0 — потенциал реакции в стандартных условиях; R — газовая постоянная; T — абсолютная температура; n — число электронов; F — число Фарадея; a — активности отдельных ионов; m, m + n — заряды ионов. Величина Eh отражает окислительно-восстановительные свойства среды миграции всех элементов, имеющих переменную валентность и сдвигающих равновесие реакций в ту или иную сторону. Минимальные значения лигандов, при которых, по мнению Г. А. Соломина, следует учитывать те или иные равновесия, можно определять по уравнению $K_n^{(j)} (\sum L^{(j)})^n \geq 0,05$.

С целью ускорения расчетов В. И. Гудзь и А. М. Эленбоген (1970) разработана программа для машинного обчета состава главнейших миграционных форм рудных элементов. Алгоритм и программа составлены таким образом, что число уравнений может быть любым. Рассчитанные формы миграции элементов выдаются электронной машиной в долях от суммы соответствующих ионов, которые при желании могут быть пересчитаны в проценты или другие единицы. Опыт подобных расчетов показал, что лишь небольшая часть лигандов, в основном карбонатных, расходуется на комплексообразование с макрокомпонентами. В случае когда воды приобретают высокую минерализацию за счет каких-либо однотипных ионов, число неизвестных членов в уравнениях

можно сократить. Например, с ионами хлора макрокомпоненты почти не комплекуются и поэтому при расчетах их обычно не учитывают. Наиболее устойчивы карбонатные комплексы CaCO_3^0 , NaCO_3^- , KCO_3^- , MgCO_3^0 , появляющиеся в щелочных водах ($\text{pH} > 7,5$) районов наиболее широкого развития карбонатных пород. Процент карбонатных комплексов с макрокатионами не превышает 45—47. Остальная часть не расходуется на комплексообразование. Для ее определения Г. Хелгесон (1967) советует вводить в расчет соответствующий поправочный коэффициент αML_n определяемый отношением $\alpha ML_n = \frac{mML_n}{mM(\text{общ})}$

или $\alpha \text{CuCO}_3^0 = \frac{m \text{CuCO}_3^0}{m \text{Cu}(\text{общ})}$. Степень комплексообразования во всей системе или среднее число лигандов ($\bar{n}L$), комплексующихся с каждым катионом в растворе, описывается выражением $\bar{n}L = \frac{mL_{\text{общ}} - mL}{mM(\text{общ})}$. Однако, как показали расчеты форм миграции рудных компонентов в различных типах подземных вод, металлы образуют значительно большее число устойчивых комплексов по сравнению с макрокомпонентами. Поэтому точность расчетов с введением αML_n повышается лишь на 5—10%.

Помимо ионной силы раствора и активности катионов и лигандов, на комплексообразование влияют соотношения констант равновесия всех комплексов системы и твердых фаз, равновесных с водой. Недостающие значения констант по гидрокарбонатным комплексам меди, цинка, свинца, ртути и кадмия можно условно принять на три порядка выше ($K_{\text{CuHCO}_3^+} = 10^{-6}$; $K_{\text{ZnHCO}_3^+} \approx 10^{-3}$ и т. д.), чем их карбонатных комплексов ($K_{\text{CuCO}_3^0} = 10^{-6}$; $K_{\text{ZnCO}_3} = 10^{-6}$), на основании аналогичного соотношения между устойчивостью экспериментально установленных карбонатных и гидрокарбонатных комплексов кальция и натрия ($K_{\text{CaCO}_3} = 3,2$; $K_{\text{CaHCO}_3^+} = 1,3$).

Для одиночных проб редко встречающихся сильно щелочных вод, имеющих $\text{pH} 9,2-9,4$, константы наиболее вероятных форм переноса меди, цинка и свинца вычисляются по данным стандартных свободных энергий реакций ($\Delta F_{\text{HCO}_2^-}^0 = -61,42$; $\Delta F_{\text{H}_2\text{ZnO}_2^-}^0 = -61,5$; $\Delta F_{\text{H}_2\text{PbO}_2^-}^0 = -81,0$), приведенных в работах В. М. Латимера (1954) и Р. Гаррелса (1962).]

Сведения о константах диссоциации имеются в работах Н. П. Комарь (1955), Бьеррума и др. (Bjerrum et al., 1958), Силлена, Мартелля (Sillen, Martell, 1964) и др.

Геохимические закономерности распространения основных рудообразующих элементов в различных типах подземных вод установлены для сравнительно широкого комплекса металлов: меди, цинка, свинца, кадмия, ртути, золота, германия, селена, висмута, сурьмы, мышьяка, никеля, кобальта, серебра и др.

По особенностям комплексообразования и водной миграции все химические элементы условно можно разделить на две большие группы. Элементы первой группы в диапазоне наиболее распространенных природных значений $\text{pH} - \text{Eh}$ проявляют преимущественно катионогенные свойства, образуя комплексные соединения с наибольшим числом анионов-лигандов. К ним относятся медь, цинк, свинец, кадмий, серебро, золото, ртуть, никель, кобальт, железо, алюминий и др.

Вторая группа элементов обладает в подземных водах с pH выше 3 в основном анионогенными свойствами, мигрируя в виде простых и комплексных

анионов и кислот. В эту группу входят селен, сурьма, мышьяк, германий, вольфрам, висмут, фтор, бор, бром, иод и др.

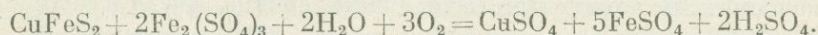
Изученность закономерностей распространения и форм нахождения рудных элементов в подземных водах различна, поэтому ниже они рассматриваются на примере наиболее изученных нами элементов-индикаторов медноколчеданных, полиметаллических, золотосульфидных, ртутных, молибденовых и вольфрамовых месторождений.

ГЕОХИМИЯ РУДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ

Медь

Особенности миграции меди в подземных водах описаны А. А. Бродским (1964), А. И. Перельманом (1972), В. В. Щербиной (1972) и другими исследователями. Установлено, что поведение меди в природных водах, как и других элементов с переменной валентностью, определяется различной устойчивостью ее соединений в зависимости от pH и Eh среды. Энергичнее всего она мигрирует в окислительной зоне и инертна в резко восстановительной.

В условиях окислительной обстановки в зоне гипергенеза сульфидных месторождений сульфат окисного железа ускоряет растворение медных минералов вследствие образования серной кислоты по схеме



Содержание меди в природных водах контролируется главным образом присутствием карбонатов. Поэтому размеры ее водных ореолов рассеяния в карбонатных породах обычно небольшие.

Высокий потенциал ионизации наиболее растворимой двухвалентной формы меди обуславливает ее интенсивное поляризационное воздействие на анионы. Медь способна восстанавливаться до самородного металла при весьма низких значениях Eh. Одновалентная медь слабо растворима и поэтому плохо мигрирует в природных водах.

Диаграммы устойчивости меди при различных значениях Eh и pH, приводимые Р. Гаррелсом (1962), иллюстрируют соотношения в системе медь — кислород — вода. Поле растворимости меди в виде иона двухвалентного металла сдвинуто в верхний левый угол диаграммы и определяется примерно величинами Eh (+0,2)—(+1,0) В и pH 0—6. Поле сульфидов глубоко проникает в пределы кислой среды только в условиях восстановительной обстановки. В этих условиях, например, протекает процесс образования халькозина при взаимодействии кислых, обогащенных медью растворов с сульфидами в восстановительной обстановке.

Восстановление Cu^{2+} до Cu^+ происходит при более низком потенциале ($< 0,15$ В), чем восстановление Fe^{3+} и Mn^{4+} . В кислых водах (pH < 3), обогащенных двухвалентным железом, медь остается в подвижной двухвалентной форме. Ее максимальные природные содержания в сильнокислых водах (pH < 3) достигают иногда нескольких десятых граммов в 1 л.

В табл. 3 приведены результаты определений содержания меди в водах районов расположения медноколчеданных, полиметаллических и других типов рудных месторождений, имеющих разную минерализацию. Величины окислительно-восстановительного потенциала в ореольных водах многих скрытых в эффузивных породах сульфидных месторождений колеблются от $-0,002$ до $+0,81$ В, а значения pH — от 2 до 9.

Распределение меди в подземных водах рудных полей

Рудные районы и поля	Интенсивность окисления сульфидных минералов	Минерализация вод, г/л	рН	Фоновые содержания, мкг/л		Аномальные содержания, мкг/л	
				Поверхностные и «аллювиальные» воды	Грунтовые трещинные воды (в коре выветривания)	Поверхностные и «аллювиальные» воды	Грунтовые трещинные воды
Медноколчедан-ные, Южный Урал	Интенсивно окисляющиеся	1,0—250,0	2,5—5,0	10—15	20—50	100—2500	500—200 00
То же	Слабоокисляющиеся	0,4—4,0	6,9—7,6	3—5	5—10	8—16	50—700
»	Почти не окисляющиеся	1,0—4,6	7,2—8,6	1—3	5—7	5—8	10—50
Полиметаллические, Рудный Алтай	Интенсивно окисляющиеся	0,2—4,0	3,0—6,5	5—8	8—10	15—80	25—15 000
То же	Слабоокисляющиеся	0,2—5,0	7,1—9,0	3—5	5—7	9—12	10—140
Молибденовые, Западное Забайкалье	Интенсивно окисляющиеся	0,2—1,5	5,1—6,9	5—8	10—15	15—35	50—70
То же	Слабоокисляющиеся	0,8—1,5	7,2—7,5	1—2	1,5—3,0	4—10	5—20
Ртутные, Закарпатье	Интенсивно окисляющиеся	5,1—7,3	2,7—6,3	3—5	5—8	10—25	30—350
То же	Слабоокисляющиеся	0,5—7,5	7,1—7,5	1—2	2—3	4—10	5—15

Из диаграммы, иллюстрирующей изменение содержания меди в ореольных водах сульфидных месторождений (рис. 1) следует, что в сильноокислых водах при высоких значениях E_h медь встречается в наиболее высоких концентрациях (> 1000 мкг/л), а в щелочных водах с низкими величинами E_h (< 50 мВ) ее содержания, как правило, не превышают 10 мкг/л. Это свидетельствует о возможности формирования в восстановительных условиях лишь слабоконтрастных водных ореолов рассеяния меди. Однако восстановительная обстановка с $E_h < 150$ мВ и высокими концентрациями сероводорода, при которых медь и другие тяжелые металлы (свинец, цинк, молибден и др.) становятся почти неподвижными вследствие образования труднорастворимых сульфидов, малохарактерна для рудных месторождений, скрытых в силикатных изверженных породах. Такие геохимические условия наблюдаются или имели место главным образом в районах распространения осадочных пород, обогащенных активным слабометаморфизованным органическим веществом, необходимым для возникновения сильновосстановительных (сероводородных) условий.

Высокие количества меди (150—200 мг/л) обнаружены в грунтовых водах медноколчеданных и медноникелевых залежей с мощной зоной древнего и современного окисления. Более распространенные слабокислые и слабощелочные ореольные воды содержат медь в количествах, не превышающих десятых, реже единиц миллиграммов в 1 л.

Самый высокий «уровень» гидрохимического фона меди наблюдается в водах химически слабоактивных эффузивных и интрузивных силикатных пород, а самый низкий — в водах карбонатных и глинистых пород.

Изменение содержания меди в водах с глубиной, как и других тяжелых металлов, в различных генетических типах вод происходит по-разному. В водах, вскрываемых скважинами на участках вне зоны влияния рудной минерализации (в слабоокислительной обстановке), по мере увеличения глубины залегания опробуемого водоносного горизонта содержание меди и других тяжелых металлов (цинк, никель, свинец и др.), миграция которых зависит от pH и Eh, заметно уменьшается.

Вертикальное распределение меди в ореольных водах рудных тел определяется главным образом глубиной залегания рудных тел и интенсивностью их разрушения, а поэтому носит более сложный характер. Возможность миграции меди в глубоких щелочных водах подтверждается наличием в трещинной коре выветривания таких вторичных минералов, как хризоколла, малахит, бирюза и др.

Наиболее высокие концентрации меди установлены в подземных водах, интенсивно окисляющихся сульфидных (медноколчеданных и полиметаллических) месторождений, а менее контрастные — в водных ореолах рассеяния молибдено-

вых, вольфрамовых и ртутных месторождений (Голева, 1968). В связи с этим при гидрогеохимических поисках второй группы месторождений медь используется как второстепенный поисковый компонент, значение которого уменьшается по мере снижения активности процессов серноокислотного разложения. Однако при использовании достаточно чувствительных полевых анализов меди выявление ее водных ореолов рассеяния при поисках не только сульфидных, но и несulfидных типов месторождений (вольфрамовые и др.) помогает более правильно оценить перспективность гидрохимических аномалий. Хорошо растворимые сульфаты меди активно выносятся водами из зоны окисления сульфидных руд, что подтверждается большими концентрациями их в ореольных водах интенсивно окисляющихся сульфидных месторождений.

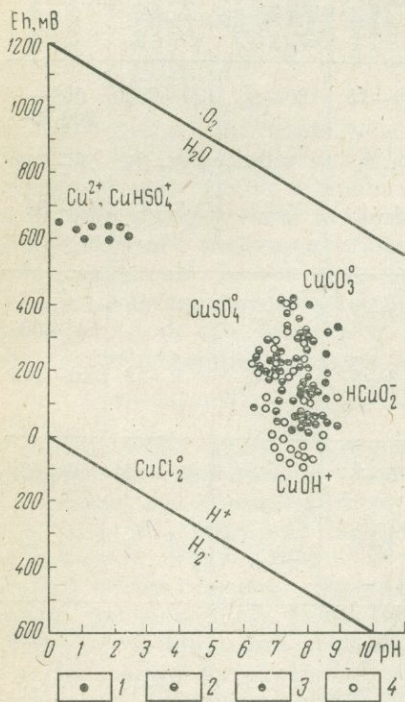


Рис. 1. Зависимость содержания и состава форм (меди мкг/л) от Eh—pH в подземных водах рудных районов

1 — более 1000; 2 — 100—1000; 3 — 10—100; 4 — менее 10

Интервал рН выпадения гидроксида меди из разбавленных растворов равен 5,4—6,0 и определяется как ее абсолютным содержанием в водах, так и присутствием свободной углекислоты. Повышение концентрации последней увеличивает растворимость карбоната кальция — одного из универсальных осадителей металлов. Поэтому в углекислых водах часто, несмотря на большое содержание карбонатов, медь может присутствовать в значительных количествах в виде карбонатных комплексов CuCO_3^0 .

В гидрокарбонатных углекислых водах, разгружающихся по глубоким тектоническим нарушениям вне пределов рудных полей, обнаружены повышенные (до 50 мг/л) содержания меди.

Основные неорганические формы миграции меди в подземных водах

Медь относится к числу металлов с ярко выраженной тенденцией к комплексообразованию в природных водах. Вследствие этого рН начала ее гидролиза несколько сдвигается в щелочную сторону, что благоприятствует сохранению повышенных концентраций меди в широком диапазоне изменений кислотно-щелочных свойств среды миграции.

В поверхностных и неглубоких грунтовых водах медь переносится не только в ионной форме, но и в виде коллоидов, псевдоколлоидов и взвесей. В глубоких подземных водах присутствуют в основном истинно растворенные формы меди. Устойчивость меди в природных водах, как и других металлов, зависит в большой степени от абсолютной концентрации. При малых количествах (менее 50—100 мг/л) медь не выпадает в осадок и почти не сорбируется в широком диапазоне рН, несмотря на достижение предела растворимости ее гидроксида ($-\lg \text{PP}_{\text{Cu}(\text{OH})_2} = 19,7$). Не менее существенное влияние на состав форм нахождения меди в подземных водах оказывает и концентрация самих лигандов. Так, в рассолах, обогащенных хлоридными анионами, преобладают полихлоридные формы меди при относительно высоких величинах констант их диссоциации ($K_{\text{CuCl}_3^-} = 1,3 \cdot 10^{-2}$; $K_{\text{CuCl}_4^{2-}} = 1 \cdot 10^{-3}$).

Приняв аналитически установленную концентрацию меди в каждой эталонной пробе за 100%, процентное соотношение ее комплексов можно определить по уравнению

$$\begin{aligned} \sum \text{Cu} (100\%) = & [\text{Cu}^{2+}] + [\text{CuHSO}_4^+] + [\text{CuSO}_4^0] + [\text{CuHCO}_3^+] + [\text{CuCO}_3^0] + \\ & + [\text{Cu}(\text{CO}_3)_2^{2-}] + [\text{CuOH}^+] + [\text{Cu}(\text{OH})_2^0] + [\text{CuCl}^+] + \\ & + [\text{CuCl}_2^0] + [\text{CuBr}^+] + \dots + [\text{CuL}^n]. \end{aligned}$$

В пробах с $Eh < 0,15 \text{ В}$ появляется одновалентная медь, которую следует учесть, решая $[\text{Cu}^+] = [\text{Cu}^{2+}] \frac{f_2}{f_1} 10^{\frac{-Eh - E^0}{0,06}}$.

Результаты расчетов основных форм миграции меди в обобщенном виде приведены в табл. 4, из которой следует:

1. В сильноокислых сульфатных водах с $\text{pH} < 4,5$ и $Eh > 0,5 \text{ В}$ преобладают сульфатные комплексы меди $[\text{CuSO}_4^0]$, $[\text{CuHSO}_4^+]$. На долю свободных двухвалентных катионов Cu^{2+} приходится менее 20—30%.

2. В слабокислых, нейтральных и слабощелочных водах с рН от 4,5 до 7,5 в зависимости от состава и концентрации лигандов могут преобладать или присутствовать в близких соотношениях (30—35%) хлоридные, гидрокарбонатные и сульфатные комплексы меди (CuCl^- , CuSO_4^0 , CuHCO_3^+ и др.).

Основные неорганические формы миграции меди в подземных водах

Типы подземных вод	pH	Eh, В	Ионная сила	Преобладающие лиганды, мг/л
Сильнокислые сульфатные воды зоны окисления сульфидных месторождений	<4,5	>0,7	0,01—0,2	$\text{HSO}_4^- \geq n \cdot 10$ $\text{SO}_4^{2-} \geq n \cdot 10^3$
Слабокислые воды пестрого химического состава в зоне гипергенеза	6,5—7,0	0,3—0,5	0,02—0,1	$\text{HCO}_3^- - (n - n \cdot 10^2)$ $\text{SO}_4^{2-} - (n - n \cdot 10^2)$ $\text{Cl}^- - (n \cdot 10 - n \cdot 10^2)$
Щелочные гидрокарбонатные воды в осадочных карбонатных и алюмосиликатных породах в зоне гипергенеза	7,5—9,5	0,15—0,3	0,04—0,1	$\text{CO}_3^{2-} \geq n \cdot 10$ $\text{HCO}_3^- - (n \cdot 10 - n \cdot 10^2)$ $\text{H}_4\text{SiO}_4 \geq n \cdot 10^2$ $\text{Cl}^- < n \cdot 10$
Щелочные хлоридно-гидрокарбонатные воды зоны восстановительных процессов	7,5—8,5	<0,15	0,06—0,1	$\text{Cl}^- \geq n \cdot 10^2$ $\text{Br}^- - n$ $\text{HCO}_3^- (n \cdot 10)$ $\text{CO}_3^{2-} \geq n$
Кислые хлоридные воды нефтегазоносных структур	3,5—6,5	0—0,1	>0,5	$\text{Cl}^- \geq n \cdot 10^4$ $\text{Br}^- - (n \cdot 10 - n \cdot 10^2)$

3. В щелочных водах с pH 7,5—9,5 обычно доминируют карбонатные комплексы CuCO_3^0 и гидроксокомплексы CuOH^+ . В редко встречающихся в природных условиях «ультращелочных» водах с pH > 10, судя по константам устойчивости, должны преобладать HCuO_2^- и $\text{Cu}(\text{OH})_3^-$.

4. При высоких концентрациях ионов хлора и брома, наблюдаемых обычно в глубоких водах слабопромываемых седиментационных бассейнов, в которых имеются соленосные образования, медь, по экспериментальным данным, должна мигрировать преимущественно в виде биденатных и полиденатных хлоридных и бромидных комплексов CuCl_2^0 , CuCl_4^{2-} , CuBr_2^0 . С пиродифосфатными ионами $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$, присутствующими часто в минерализованных водах рудных месторождений, медь также может связываться в сравнительно устойчивые комплексные соединения типа $\text{CuP}_2\text{O}_7^{2-}$ ($K_{\text{CuP}_2\text{O}_7^{2-}} = 10^{-7}$).

5. В восстановительной обстановке при Eh < 0,155 В значительную роль в водной миграции меди приобретают простые катионы и комплексные соединения одновалентной меди (Cu^+ , Cu_2^+ , CuS_2O_3^- и др.). При Eh < 0 содержание Cu^+ по расчетам должно превышать 75%.

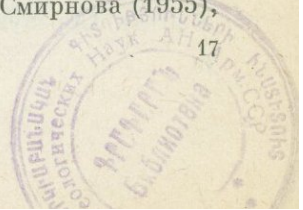
Основные формы (в % от суммарной концентрации меди)

Cu^+	Cu^{2+}	CuHSO_4^+ $K = 10^{-2}$	CuSO_4^0 $K = 10^{-3}$	CuHCO_3^+ $K = 10^{-3}$	CuCO_3^0 $K = 10^{-6}$	$\text{Cu}(\text{CO}_3)_2^{2-}$ $K = 10^{-10}$	CuOH^+ $K = 10^{-8}$	$\text{Cu}(\text{OH})_2^0$ $K = 10^{-18}$	CuCl^+ $K = 10^{-2}$	CuCl_2^0 $K = 10^{-3}$	CuBr^+ $K = 10^{-3}$
—	14—30	1—25	70—95	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	5—35	50—85	25—40	—	1—15	—	0,5—13	—	—
—	—	—	—	5—30	45—55	50—75	10—25	1—5	0,2—1	—	—
35—50	—	—	—	—	15—40	5—20	5—10	0,1—1,5	0,2—15	—	—
20—46	—	—	—	—	—	—	—	—	45—65	20—35	15—30

6. В присутствии свободных ионов HS^- большая часть меди связывается в устойчивые комплексы $\text{Cu}(\text{HS})_2^0$ ($K = 10^{-19}$). Такого рода восстановительные условия наблюдались нами только в подземных водах серных и полиметаллических месторождений, расположенных в газонефтеносных провинциях (Трускавецкое полиметаллическое, Роздольское серное месторождение и др.). Эти месторождения приурочены к битуминозным толщам осадочных пород и являются типичными представителями рудных месторождений стратифицированного типа.

Цинк

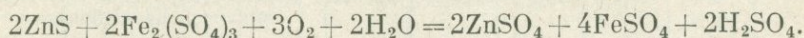
Цинк является одним из наиболее распространенных металлов в природных водах, поэтому данные о содержании его в различных типах природных вод имеются во многих работах. Наиболее полные сведения о растворимости цинковых минералов и подвижности цинка в поверхностных и неглубоких подземных водах, особенно рудных районов, приводятся в работах С. С. Смирнова (1955),



М. Сато (Sato, 1960), А. А. Бродского (1964), С. И. Смирнова (1964) и других исследователей. Значительно менее полно охарактеризовано поведение цинка в глубоких водах зоны слабоокислительных и восстановительных процессов. С целью восполнения этого пробела мы исследовали различные по составу и глубине формирования подземные воды наиболее крупных рудных районов страны (Урала, Рудного Алтая, Забайкалья и др.). Новые данные о содержании цинка в термальных водах районов современного вулканизма были получены в результате изучения металлоносности термальных вод Камчатки и Курильских островов, в том числе высокотемпературных гидротермальных проявлений в пределах фумарольных полей действующих вулканов.

Анализы цинка производились широко распространенным дитизионовым методом, описанным во многих справочных руководствах, с чувствительностью 2 мкг/л.

Главным источником цинка в природных водах, как известно, являются его гипогенные и гипергенные минералы: сфалерит (ZnS), смитсонит ($ZnCO_3$), каламин ($ZnSi_2O_7(OH)_2 \cdot H_2O$). Растворимость наиболее распространенного из них — сфалерита в чистой воде при $18^\circ C$ составляет $6,65 \cdot 10^{-6}$ г·моль/л. В присутствии пирита вследствие большой разницы потенциалов электрохимическое растворение и окисление сфалерита происходит несколько активнее. Еще более сильным катализатором процесса разрушения сульфидных минералов, в том числе и сфалерита, являются бактерии *Thiobacillus ferrooxidans*. Жизнедеятельность этих микроорганизмов наиболее активна в сильноокислых кислородсодержащих водах и способствует накоплению значительных количеств сернокислых соединений железа, которые в свою очередь интенсифицируют окисление сульфидных минералов цинка по схеме



Образующиеся сульфатные соединения цинка обладают чрезвычайно высокой растворимостью (531,2 г/л при $18^\circ C$). В связи с этим максимальные содержания цинка в кислых сульфатных водах с $pH < 3$ и $Eh > 0,7$ В в зоне окисления цинксодержащих колчеданных и полиметаллических месторождений достигают $n \cdot 10^3$ мг/л. Это значит, что при длительном окислении сульфидных залежей из них может быть вынесено от 85 до 95% цинка от его общего количества в рудах.

По экспериментальным данным Л. П. Листовой, Г. П. Бондаренко (1969), растворение сфалерита в кислых растворах сопровождается слабым выделением сероводорода, несколько понижающим окислительно-восстановительный потенциал среды. В природных водах, особенно кислых сульфатных, сероводород связывается железом или другими свободными ионами металлов. В результате образуются разнообразные по составу вторичные сульфидные минералы железа, меди и др. (ковеллин, гипергенный пирит и др.). В отличие от них цинк, по мнению С. С. Смирнова (1955), почти не образует гипергенных сульфидов, мигрируя далеко за пределы скоплений сульфидной минерализации. Некоторая аккумуляция цинка (до 0,1%) происходит в коре выветривания основных пород, превращенных в галлуазит-алунитовые, галлуазитовые, каолиновые и каолинит-монтмориллонитовые глины.

В слабокислых водах с pH 6—6,5, нейтральных и слабощелочных (pH 7,2—7,5) скорость растворения цинковых минералов понижается и содержание цинка, как правило, не превышает нескольких миллиграммов в литре (1—3 мг/л). Образующиеся при этом слаборастворимые гидроокисные соединения

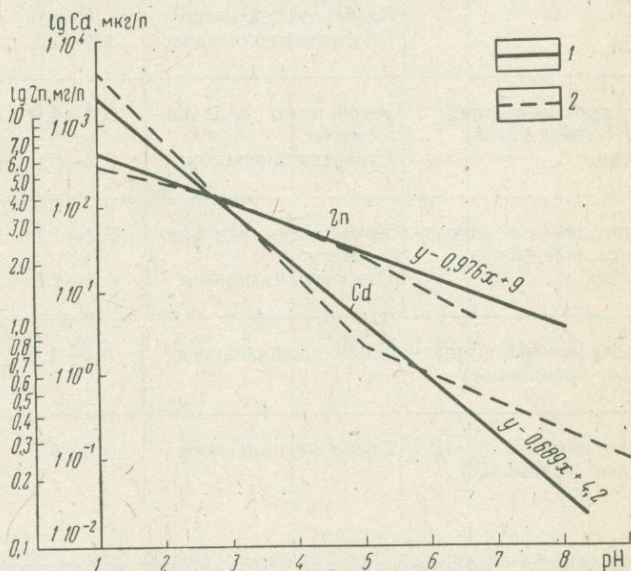
цинка $Zn(OH)_2$ ограничивают возможность его накопления в щелочных водах в больших количествах (рис. 2).

Еще менее благоприятным типом вод для миграции цинка являются сильно-щелочные «карбонатные» воды вследствие образования труднорастворимых карбонатных и железистых соединений цинка. Произведение растворимости $ZnCO_3$ очень мало ($PR_{ZnCO_3} = 2,1 \cdot 10^{-11}$), поэтому при наличии повышенных концентраций ионов CO_3^{2-} содержание цинка, как правило, не превышает десятых долей миллиграмма в литре.

Отложение цинковых карбонатных руд происходит путем метасоматического замещения известняков, путем выполнения трещин на нижних горизонтах зоны окисления или в лежачем боку рудных тел, иногда на значительном

Рис. 2. Зависимость содержания цинка и кадмия от pH в подземных водах рудных районов

1 — прямая регрессии; 2 — линия, соединяющая групповые средние



расстоянии от них (до 100 м). В дальнейшем по мере развития зоны окисления смитсонит может замещаться лимонитом, а цинк фиксироваться в виде каламина или позднего смитсонита.

Значительная масса цинка при окислении полиметаллических руд концентрируется в виде собственных минералов цинка, в которых преобладают карбонаты, меньшее значение имеют силикаты цинка — каламин, соконит и виллемит (Читаева, Голева, 1972). Но при этом некоторая часть цинка связывается с такими тонкодисперсными минералами, как лимонит, псиломелан и глинистые минералы, а также входит в состав ряда других окисленных минералов (ярозита, плюмбоярозита, бедантита и др.).

Особенно широко концентрация цинка в глинистых минералах проявлена в зоне гипергенеза полиметаллических месторождений, залегающих в скарированных карбонатных породах, где концентрация цинка в глинистых минералах и породах достигает значительных величин.

В коре выветривания силикатных пород различного состава, содержащих рассеянную сульфидную минерализацию, тенденция к выносу цинка усиливается и в случае наличия в таких районах поверхностных бессточных

Распределение свинца и цинка в подземных водах рудных месторождений

Тип месторождения	Интенсивность окисления	Минерализация, г/л	рН	Фоновые содержания, Рб, мкг/л	
				поверхностные и грунтово-поровые воды	грунтово-трещинные воды (в коре выветривания)
Медноколчеданный (Южный Урал)	Интенсивно окисляющиеся	0,1—250,0	2,5—5,0	2—5	5—10
То же	Слабоокисляющиеся	0,4—4,0	6,9—7,6	5—10	5—12
»	Почти не окисляющиеся	1,0—4,6	7,2—8,6	2—4	3—6
Полиметаллический (Рудный Алтай)	Интенсивно окисляющиеся	0,2—4,0	5,0—6,5	3,5	5—8
То же	Слабоокисляющиеся	0,2—5,0	7,1—8,0	0,2—3	4—6
Молибденовый (Западное Забайкалье)	Интенсивно окисляющиеся	0,2—1,5	5,1—6,9	1,5—2	2—3
То же	Слабоокисляющиеся	0,8—1,5	7,1—7,5	0,5—1,0	1,5—2,0
Вольфрамовый (Западное Забайкалье)	Слабоокисляющиеся	0,2—1,5	5,9—7,5	2—4	5—8
Золоторудный (Западное Забайкалье)	Слабоокисляющиеся	0,5—5,3	6,5—7,2	2—3	3—5

усыхающих водоемов в водах последних могут накапливаться значительные количества цинка, достигающие нескольких миллиграммов в литре (табл. 5).

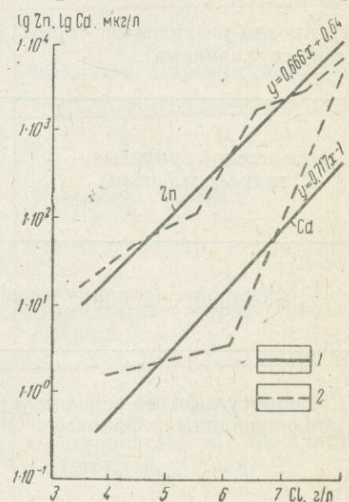
При длительном взаимодействии вод с минеральными сорбентами (глинами, лимонитами и т. д.) также образуются вторичные концентрации цинка, отмечаемые при геохимических съемках как безрудные аномалии. Такие аномалии часто фиксируются в коре выветривания гранитов, где возникают повышенные концентрации цинка в связи с его наложенной минерализацией.

Поинтервальное гидрогеохимическое опробование глубоких скважин вне зоны влияния рудных тел показало, что содержание цинка по мере уменьшения кислорода и соответственно величины Eh с глубиной падает. В бескислородной и восстановительной зонах, характеризуемых низкими значениями Eh (0,2—0,0 В), концентрация цинка обычно колеблется от $n \cdot 10^{-1}$ до $n \cdot 10^{-2}$ мг/л. В пределах рудных полей при тех же окислительно-восстановительных условиях содержание цинка в ореольных водах увеличивается на один-два порядка, что позволяет использовать его в качестве элемента-индикатора на различные типы скрытого оруденения. С целью выяснения влияния на подвижность цинка в подземных водах минерализации, газового состава и температуры нами были опробованы различные типы холодных и термальных минеральных вод. Результаты опробования приведены в табл. 6 и на рис. 3, из которых следует, что

Аномальные содержания, Pb, мкг/л		Фоновые содержания, Zn, мкг/л		Аномальные содержания Zn, мкг/л	
поверхностные и грунтово-поровые воды	грунтово-трещинные воды (в коре выветривания)	поверхностные и аллювиальные воды	грунтово-трещинные воды	поверхностные и аллювиальные воды	грунтово-трещинные воды
20—1700 10—15 8—10	30—2000 25—80 15—30	10—50 50—70 10—20	30—70 80—100 30—40	100—5000 100—500 30—40	200—225 000 150—2500 50—60
10—25 8—15	10—200 12—30	7—20 2—4	10—30 5—35	40—500 10—15	50—1500 35—700
4—5 3—5	8—40 5—20	5—10 3—4	15—20 5—8	10—25 10—15	30—400 15—25
5—10	15—40	3—5	4—6	8—15	20—800
5—8	6—15	8—10	15—20	25—200	30—300

значительные концентрации цинка ($n \cdot 10^3$ мкг/л) могут наблюдаться не только в ореольных водах окисляющихся сульфидных месторождений, но и в термальных высокоминерализованных хлоридных водах разнообразного газового состава (углекислых, азотных, метановых). Это объясняется тем, что с ионами хлора цинк, как и многие другие металлы (медь, свинец, кадмий), образует легкорастворимые комплексные соединения ($ZnCl^+$, $ZnCl_2^0$, $ZnCl_3^-$). Присутствие в газовом составе свободной углекислоты также способствует более интенсивному переходу цинка в растворенное состояние. Повышение температуры ускоряет процесс растворения его минералов и увеличивает устойчивость многих комплексных соединений цинка и других металлов в подземных водах.

Рис. 3. Зависимость содержания цинка и кадмия от концентрации хлор-ионов в подземных водах рудных районов
1 — прямая регрессии; 2 — линия, соединяющая групповые средние



Тип вод и их связь с оруденениями	Содержание цинка, мг/л	Преобладающие газы	Температура, °C
I. Углекислые (в областях угасшего вулканизма), слабоминерализованные, холодные а) фоновые	0,003—0,03	CO ₂	7—9
б) в зоне влияния оруденения	0,05—2,0	CO ₂	7—9
2. Термальные соленые и рассолы углекислые а) фоновые	0,01—1,0	CO ₂	25—50
б) в зоне влияния сульфидного оруденения	0,04—12,0	CO ₂	25—50
II. Азотные термы а) фоновые	0,005—0,01	N ₂	38—70
б) в зоне влияния оруденения	0,02—0,05	N ₂	38—70
III. Углеводородные рассолы	0,05—28,0	CH ₄	40,70
IV. Азотно-углекислые термы (область активного вулканизма)	0,001—0,1	CO ₂ , N ₂	40—160
V. Углекисло-сернистые а) гидросольфатары	0,002—0,1	CO ₂ , SO ₂ , SO ₃ , H ₂ S	37—90
б) фумаролы (солянокислые)	0,1—0,5	CO ₂ , H ₂ S, HCl, H ₂	Более 95
VI. Гидросульфидно-сероводородные слабоминерализованные, фоновые	0,01	HS ⁻ , H ₂ S	8—16

Минерализация, г/л	Преобладающие макроионы, мг·экв-%	pH	Eh, В	Район исследования
0,6—2,0	$\frac{HCO_3 87-91}{Ca 51-54 Na 42-45}$	6,0—7,2	0,04—0,25	Закарпатье,
0,6—2,0	$\frac{SO_4 40-58 HCO_3 41-46}{Ca 51-56 Na 42-44}$	6,0—7,2	0,04—0,25	Забайкалье, Средняя Азия
23—35	$\frac{Cl 41-47 HCO_3 44-45}{Na 70-75 Ca 22-26}$	6,3—7,2	0,0—0,12	Закарпатье (Вышковский район)
45—130	$\frac{Cl 78-88}{Na 79-89}$	6,3—7,2	0,0—0,12	
0,4—1,8	$\frac{HCO_3 62-65 SO_4 32-33}{Na 82-88}$	7,2—7,7	0,03—0,2	Средняя Азия
0,4—1,8	$\frac{SO_4 46-48 Cl 43-46}{Na 80-87 Ca 12-19}$	7,2—7,7	0,03—0,2	
250—400	$\frac{Cl 98-100}{Na 76-80 Ca 16-19}$	7,3—7,6	0—0,01	Восточная Сибирь, Предкарпатье
1,0—2,0	$\frac{SO_4 61-85 Cl 21-38}{Na 90-96}$	7,6—9,0	0,03—0,1	Камчатка, Курильские острова
4,8—6,0	$\frac{SO_4 65-90 H SO_4 11-25}{Na 55-75 H 25-80 Al 30-40}$	2,5—4,6	0,6—0,7	Камчатка (Узон)
18—25	$\frac{Cl 90-99}{H 60-81 Al 5-10}$	0,5—1,0	0,8—0,9	Курильские острова (вулкан Эбеко)
2,0—2,5	$\frac{SO_4 82-89}{Ca 76-79}$	7,0—7,9	(-0,09) — (-0,01)	Предкарпатье и Закарпатье (Немиров, Сияк)

Таким образом, сочетание таких природных факторов, как повышенная температура, высокая концентрация хлор-ионов и избыточное содержание углекислого газа, является благоприятным условием для накопления в подземных водах цинка и других металлов. Не менее важную роль, как будет показано далее, играют условия экранирования и палеогидрогеологические особенности развития гидрогеологических структур.

Гидросульфидно-сероводородные и сероводородные воды даже в зоне влияния рудных месторождений не содержат повышенных количеств цинка и других тяжелых металлов вследствие его быстрого осаждения сероводородом в виде труднорастворимых сульфидных соединений.

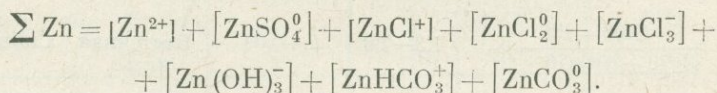
На распределение цинка в зоне гипергенеза рудных месторождений большое влияние оказывают процессы сорбции глинистыми минералами. В сильноокислых и щелочных водах эти процессы наиболее активны, поэтому контрастность гидрохимических аномалий в ореольных водах слабоокисляющихся месторождений нередко меньше, чем литохимических.

Благодаря высокой ионообменной способности глинистых минералов, а также вследствие изоморфного вхождения цинка в их кристаллическую решетку связь между ними может быть очень прочной. Примером такой связи является, по мнению Н. А. Читаевой и Г. А. Голевой (1970), образование в коре выветривания многих сульфидных месторождений различных цинксодержащих минералов из группы монтмориллонита и гидрослюд (соконит, цинковые глинки и др.).

Основные неорганические формы миграции цинка в подземных водах

Склонность к комплексообразованию у цинка выражена меньше, чем у меди. Он охотнее связывается лишь с гидроксильными ионами OH^- , образуя гидроокислы с ярко выраженным амфотерным характером.

Расчет форм миграции цинка в различных химических типах природных вод производился с учетом следующих комплексов:



Условно считая, что $\sum \text{Zn}$ отражает общее содержание цинка, в каждой пробе определяют процентное содержание вначале простых катионов (Zn^{2+}), а затем каждого комплекса отдельно.

Результаты расчетов приведены в табл. 7 и на рис. 4, из которых следует, что в наиболее кислых сульфатных водах, имеющих $\text{pH} < 3$ и $E_h > 0,6 \text{ В}$, цинк мигрирует преимущественно (от 69 до 97%) в виде нейтральных комплексных соединений (ZnSO_4^0) и в меньшей степени (2,9—31%) в форме менее устойчивых простых катионов Zn^{2+} . В связи с повышенной устойчивостью сульфат цинка может долго сохраняться в кислых водах и переноситься на значительные расстояния, не гидролизуясь и не осаждаясь на сорбентах. Часть цинка, находящегося в форме простых катионов, также удерживается в растворе, поскольку основной сорбент зоны окисления — лимонит при низких значениях pH , как и Zn^{2+} , имеет положительный заряд.

В слабокислых гидрокарбонатно-сульфатных водах с $\text{pH} 6-6,8$ и $E_h 0,3-0,4 \text{ В}$ цинк находится в основном ($> 60\%$) в виде катионов (ZnHCO_3^+) и нейтральных комплексов (ZnCO_3^0). В сильнощелочных водах ($\text{pH} > 8$) их содержание увеличивается до 60—70%.

Осаждение цинка из раствора начинается при повышении pH до 6,5, когда заряд железистых соединений меняется с положительного на отрицательный. В этом случае начинается активная сорбция Zn на лимонитах и глинистых минералах. Подобные условия создаются на флангах сульфидных месторождений, где кислые сульфатные воды нейтрализуются выщелачиваемыми из пород щелочами и CaO. В щелочной среде сульфатный комплекс цинка разрушается, в связи с чем Zn осаждается в виде труднорастворимых соединений $ZnCO_3$ и $Zn(OH)_2$. Однако благодаря одновременному присутствию в водах таких лиганд, как CO_3^{2-} , HCO_3^- и др., часть цинка образует с ними хорошо растворимые комплексы ($ZnOH^+$, $ZnHCO_3^+$) и остается в растворе в концентрациях, достаточных для обнаружения гидрохимических аномалий.

В ультращелочных водах с $pH > 9$, очень редко встречающихся в природных условиях, можно предполагать перенос цинка в виде анионов $HZnO_2^-$.

Осаждением цинка на карбонатных геохимических барьерах можно объяснить его вторичные концентрации в горизонте карбонатных руд в зоне окисления колчеданно-полиметаллических месторождений (Рудный Алтай и другие районы).

При определенных условиях возможны вторичные концентрации цинка и в виде сульфата $ZnSO_4$, а также в виде примеси к водорастворимым сульфатам меди и железа, которые возникают в условиях пересыщения растворов этими соединениями. Растворимость в 100 г воды при $20^\circ C$ $ZnSO_4$ — 54,4 г, $CuSO_4$ — 20,7 г, $FeSO_4$ — 26,5 г. Подобные условия создаются в районах с засушливым климатом, а также при вскрытии сульфидных месторождений горными выработками, вызывающем интенсификацию процессов окисления.

Как показали минералогические исследования, в зоне окисления полиметаллических месторождений, залегающих в карбонатных породах, наибольшее значение в гипергенном замещении сфалерита приобретают не сульфиды, а карбонаты цинка — монгеймит и смитсонит. Поскольку большая часть миграционных форм цинка имеет положительный заряд, он аккумулируется наиболее интенсивно на глинистых минералах. Особенно широко это проявляется в зонах гипергенеза полиметаллических месторождений, залегающих в скарнированных карбонатных породах, где наряду с сорбцией на минералах группы гидроокислов марганца, монтмориллонита, галлуазита, лимонита, гидрослюда и каолинита имеет место вхождение цинка и в решетку глинистых минералов. В кислой среде активность данных сорбентов резко снижается. Возрастающая сорбция цинка на различных сорбентах происходит с увеличением pH. Возможен переход из адсорбционной в более прочную химическую связь, обусловленную высокой ионообменной способностью глинистых минералов, в случае сочетания достаточно высокой активности цинка в растворах и образования кристаллохимически благоприятных для замещения цинком глинистых минералов.

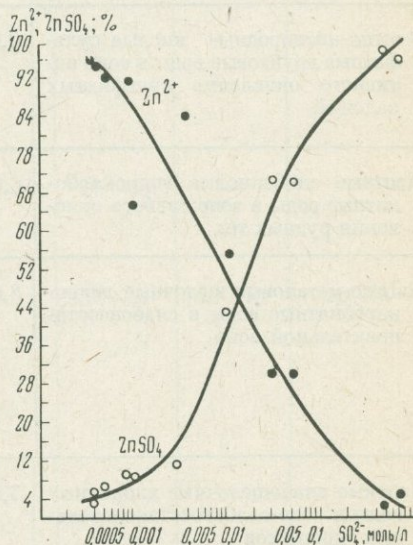


Рис. 4. Зависимость состава преобладающих форм миграции цинка от концентрации сульфат-иона в подземных водах

Основные неорганические формы миграции цинка в ореольных водах руд

Типы подземных вод	pH	Eh, В	Ионная сила	Преобладающие лиганды, мг/л
Азотно-кислородные кислые сульфатные грунтовые воды в зоне активного окисления сульфидных залежей	0,5—2,6	0,6—0,7	0,08—0,6	$\text{SO}_4^{2-} \geq n \cdot 10^{-1}$
Азотные слабокислые гидрокарбонатные воды в зоне слабого окисления рудных тел	6,0—6,9	0,3—0,45	0,005—0,01	$\text{HCO}_3^- > n \cdot 10^{-4}$ $\text{SO}_4^{2-} < n \cdot 10^{-4}$
Азотно-метановые щелочные гидрокарбонатные воды в слабовосстановительной зоне	8,0—9,2	0,1—0,2	0,022—0,1	$\text{HCO}_3^- > n \cdot 10^{-3}$ $\text{Cl}^- \leq n \cdot 10^{-3}$ $\text{SO}_4^{2-} \leq n \cdot 10^{-3}$ $\text{OH}^- > n \cdot 10^{-6}$ $\text{CO}_3^{2-} > n \cdot 10^{-4}$
Азотные слабощелочные хлоридные воды в зоне слабовосстановительных процессов	7,5—7,9	0,1—0,2	0,1—0,3	$\text{Cl}^- > n \cdot 10^{-1}$ $\text{SO}_4^{2-} < n \cdot 10^{-3}$ $\text{HCO}_3^- < n \cdot 10^{-2}$
Углекислые хлоридные воды в зоне восстановления	6,7—6,9	0,01—0,05	0,3—0,5	$\text{Cl}^- > n \cdot 10^{-1}$ $\text{SO}_4^{2-} < n \cdot 10^{-3}$ $\text{HCO}_3^- < n \cdot 10^{-1}$

И. В. Витовской (1960) установлена обратная зависимость между максимальными содержаниями цинка в глинистых минералах и количеством его подвижной фазы, которая объясняется изоморфным вхождением цинка в решетку глинистых минералов. Примером такой связи является образование цинксодержащих глинистых минералов из группы монтмориллонита и гидрослюд. Итак, активной сорбцией цинка глинистыми минералами в слабокислой и щелочной средах объясняется образование контрастных литохимических ореолов цинка и угнетение гидрохимических аномалий. Появление аномальных количеств цинка в подземных водах зоны гипергенеза может быть вызвано также процессами испарительной концентрации, вызывающими увеличение хлоридности и сульфатности вод. Зависимость содержания цинка от концентрации хлора показана на рис. 3, из рассмотрения которого можно сделать вывод о наличии положительной связи между ними, а следовательно, и причине появления высоких количеств цинка в озерах и неглубоких грунтовых водах аридных районов.

ных месторождений и некоторых типах минеральных вод

Основные формы (в % от суммарной концентрации цинка)

Zn^{2+}	$ZnOH^+$, K = 10^{-6}	$ZnSO_4^0$, K = 10^{-3}	$ZnCl_2^0$, K = 3,2	$ZnCl^+$, K = 10^{-1}	$ZnCl_4^{2-}$, K = 10^{-1}	$ZnHCO_3^+$, K = 10^{-3}	$ZnCO_3^0$, K = 10^{-6}	$Zn(OH)^-$, K = 10^{-16}
3—26	—	70—95	—	—	—	—	—	—
5—10	—	12—20	—	—	—	55—68	—	—
3—7	8—12	2—5	0,1—0,5	—	—	18—21	45—76	25—30
65—85	—	8—11	10—28	18—31	—	—	—	—
6—17	—	1—7	28—34	32—59	20—27	—	—	—

Свинец

Закономерности распространения и формы миграции свинца в подземных водах изучены слабо. В большинстве случаев сведения о поведении этого элемента в природных водах ограничиваются описанием его распределения в слабо-минерализованных грунтовых и поверхностных водах окисляющихся сульфидных месторождений. Значительно реже встречаются в литературе данные о распространенности свинца в глубоких водах зоны бескислородных и восстановительных процессов.

Источниками свинца в природных водах, как известно, являются его собственные гипогенные и гипергенные минералы (галенит, англезит, церуссит и др.), породообразующие минералы, главным образом силикаты, карбонаты, фосфаты, галоиды и окислы, в которых свинец может находиться в виде изоморфной примеси.

По экспериментальным данным Г. Б. Свешникова (1967), растворение минералов свинца проявляется с различной интенсивностью в зависимости от состава гальванических пар элементов в руде. Важное значение, судя по данным лабораторных исследований Л. П. Листой и Г. П. Бондаренко (1969), имеет и структура рудных минералов. Гипергенные (осажденные) сульфиды свинца растворяются интенсивнее, чем первичные сульфиды, вследствие большей дисперсности и рыхлости структуры. Из этого можно сделать вывод, что солевые ореолы рассеяния свинца, как и рудные тела, являются одной из причин образования его водных ореолов рассеяния. Присутствующие в сильноокислых железистых сульфатных водах *Thiobacillus ferrooxidans* активизируют процесс сернокислотного разложения сульфидов свинца и переход его в растворенное состояние. Тем не менее в отличие от меди и цинка свинец образует с сульфатом менее растворимые ($PP_{PbSO_4} = 2 \cdot 10^{-8}$) и более интенсивно гидролизующиеся сульфатные соединения. Поэтому в зоне окисления сульфидных месторождений водные ореолы рассеяния свинца имеют гораздо более слабую контрастность и незначительную протяженность.

Слабоконтрастные водные ореолы рассеяния свинца со среднеаномальным ($n \cdot 10$ мкг/л) содержанием развиваются и вокруг слабоокисляющихся погребенных рудных тел. Как правило, протяженность их небольшая (до 150—250 м) и зависит от многих факторов. Главными из них являются состав руд и вмещающих пород, зональность и морфология литохимических ореолов свинца, динамика и химический состав подземных вод.

В случаях когда погребенные рудные тела залегают полого и их эндогенные ореолы оказываются смещенными по восстанию рудных тел, гидрохимические аномалии смещаются в том же направлении — к периферийным частям рудных полей. При крутом залегании рудных тел литохимические и водные ореолы рассеяния обычно пространственно более тесно связаны с рудными телами.

С увеличением скорости движения подземных вод сорбционные процессы оказывают все более слабое воздействие на контрастность водных ореолов рассеяния свинца и других металлов.

По экспериментальным и расчетным данным Г. Хелгесона (1967) и других исследователей, растворимость хлоридных комплексов свинца, как и других металлов, значительно возрастает по мере увеличения температуры воды. Из этого следует, что аномальные количества свинца могут быть встречены не только в водных ореолах рассеяния сульфидных месторождений, но и на участках глубинных разломов, вскрывающих нижние экранированные этажи гидрогеологических структур с высоким средним содержанием рудных компонентов в породах.

В связи с тем что большая часть свинца мигрирует в подземных водах в форме легко сорбируемых положительно заряженных комплексных ионов, контрастность и протяженность его водных ореолов рассеяния сравнительно невелики. В то же время редкое образование гидрохимических аномалий свинца вне связи с рудными телами позволяет относить его к наиболее надежным элементам-индикаторам сульфидных залежей.

Вне зоны влияния месторождений содержание свинца в подземных водах обычно не превышает сотых и десятых долей микрограмма в литре. На участках развития пород с повышенным фоновым содержанием свинца концентрация его может возрастать до первых единиц микрограммов в литре (табл. 5). В водных ореолах рассеяния рудных тел, главным образом сульфидного типа, его концентрации увеличиваются на один-два порядка в зависимости от интенсивности

процессов разрушения рудных минералов и гидрогеологических условий миграции.

Основные неорганические формы миграции свинца в подземных водах

Формы переноса свинца в подземных водах изучены меньше, чем меди и цинка, поэтому мы остановимся на их рассмотрении несколько подробнее. Имеющиеся в литературе сведения о распространении свинца в природных водах, за редким исключением, базируются на малочувствительном и недостаточно точном плюмбоновом методе определения. Поэтому они не могут быть положены в основу расчетов форм миграции свинца. С целью получения надежной информации о содержании свинца в различных типах подземных и поверхностных вод рудоперспективных районов целесообразно применять наиболее чувствительный (0,1 мкг/л) и точный метод амальгамной полярографии с накоплением на стационарном ртутном электроде.

В отличие от меди свинец в природных водах может быть только двухвалентным, так как нормальный потенциал его перезарядки в четырехвалентную форму очень высок ($Pb^{2+} \rightarrow Pb^{4+}$ при $E_0 = +1,86$). Аномальные количества свинца, составляющие несколько миллиграммов в литре, встречаются только в трех различных по условиям формирования типах вод: сильноокислых ($pH < 3$ и $Eh > 0,6$ В) хлоридных фумаролах, холодных рудничных сульфатных водах и термальных рассолах хлоридного натриево-кальциевого или магниевых типов (табл. 8).

В табл. 9, обобщающей результаты расчетов форм миграции свинца в подземных водах, не приведены сведения о форме $PbHCO_3^+$ ввиду отсутствия экспериментальных данных по ее константе устойчивости в разбавленных растворах. В то же время увеличение растворимости сульфидов свинца в гидрокарбонатных растворах позволяет предположить возможность переноса свинца в гидрокарбонатных слабоокислых и щелочных подземных водах в форме $PbHCO_3^+$.

Расчет основных форм миграции свинца производился по схеме

$$\begin{aligned} \sum Pb = [Pb^{2+}] + \frac{[Pb^{2+}][SO_4^{2-}]^2 f_2^2}{6 \cdot 10^{-3}} + \frac{[Pb^{2+}][SO_4^{2-}]^2 f_2^2}{3,5 \cdot 10^{-3}} + \frac{[Pb^{2+}][Cl^-] f_2}{2,3 \cdot 10^{-2}} + \\ + \frac{[Pb^{2+}][Cl^-]^2 f_2 f_1^2}{5,5 \cdot 10^{-3}} + \frac{[Pb^{2+}][CO_3^{2-}]^2 f_2^2}{10^{-6}} + \frac{[Pb^{2+}][CO_3^{2-}]^2 f_2^2}{6 \cdot 10^{-9}} + \\ + \frac{[Pb^{2+}][OH^-] f_2}{6 \cdot 10^{-7}} + \frac{[Pb^{2+}][OH^-]^2 f_2 f_1^2}{2 \cdot 10^{-10}} + \frac{[Pb^{2+}][HS^-]^2 f_2 f_1^2}{1,4 \cdot 10^{-14}} \end{aligned}$$

Как и в предшествующих расчетах форм миграции металлов, $\sum Pb$ принималась за 100%.

На рис. 5—7 и в табл. 9 показано изменение процентного содержания наиболее распространенных форм миграции свинца ($PbSO_4$, Pb^{2+} , $PbOH^+$, $PbCl^+$, $PbCO_3$) в зависимости от изменения концентраций сульфат-иона, хлор-иона и величины pH в различных типах природных вод. Соотношения (в %) указанных форм отображены соответствующими условными знаками. Из рассмотрения рис. 7 следует, что по мере увеличения pH вод в них растет процентное содержание карбонатных комплексов $PbCO_3$, а содержание простых катионов Pb^{2+} падает. Уменьшение же концентраций хлор-иона сопровождается снижением содержания хлоридных комплексов $PbCl^+$ (см. рис. 6).

Содержание свинца в различных типах подземных вод

Тип водопункта и район расположения	Температура, °С	pH	Eh, В	H ₂ S+HS ⁻ , мг/л	CO ₂ , мг/л	Pb, мкг/л	Формула химического состава
<i>Углекислые воды</i>							
Шахта 10, Балей (Забайкалье)	6,0	7,0	0,198	Нет	2344	5,2	M9,8 $\frac{HCO_3 93}{Na 88 Mg 10}$
Источник 2, Балей (Забайкалье)	5,0	6,3	0,236	»	1200	10	M1,1 $\frac{HCO_3 96}{Mg 48 Ca 43}$
Источник Щава (Польша)	9,0	7,1	Не опр.	»	1400	6,4	M23,3 $\frac{Cl 150 HCO_3 48}{Na 95}$
Зубер 1, Кришица (Польша)	16	7,2	То же	»	1700	11,4	M18,8 $\frac{HCO_3 93}{Na 86 Mg 12}$
Скв. 1, Драгово (Закарпатье)	8,5	6,9	0,0	»	1030	10	M8,6 $\frac{HCO_3 51 Cl 49}{Na 85 Ca 11}$
<i>Сероводородные и азотно-метановые воды</i>							
Скв. 1-Н, Шкло (Предкарпатье)	11,0	8,5	0,08	1,5	10	8	M0,8 $\frac{HCO_3 85}{Na 90}$
Скв. 2, Сияк (Закарпатье)	10,0	7,9	-0,095	70,0	Не опр.	5	M2,2 $\frac{SO_4 92}{Ca 58 Na 40}$
Скв. 1, Черная вода (Закарпатье)	11,4	7,3	0,075	1,0	84	7	M0,7 $\frac{HCO_3 86 Cl 10}{Na 78 Ca 20}$
Скв. 4, Сходница (Предкарпатье)	10,2	8,0	0,05	2,0	23	7	M0,4 $\frac{HCO_3 96}{Na 78 Ca 22}$
Источник Нафтуса 1 (Предкарпатье)	8,0	7,5	0,17	2,5	49	10	M0,7 $\frac{HCO_3 94}{Na 56 Ca 27}$
<i>Азотные термальные воды</i>							
Скв. 20, Паратунка (Камчатка)	67,0	6,9	0,005	Нет	Не опр.	7,6	M1,9 $\frac{SO_4 74 Cl 25}{Na 55 Ca 44}$
Скв. 1, Ангренский район (Средняя Азия)	27,5	7,5	Не опр.	»	То же	5,4	M0,9 $\frac{SO_4 75 Cl 23}{Na 81 Ca 19}$
Источник Верхнепаратунский (Камчатка)	70,0	8,5	0,170	»	»	9	M1,7 $\frac{SO_4 72 Cl 15}{Ca 38 Na 31 Mg 31}$
Скважина в г. Ташкенте (стадион «Пищевик»)	65,0	7,7	Не опр.	»	»	1,9	M0,8 $\frac{HCO_3 52 SO_4 25 Cl 23}{(Na + K) 95}$
Скв. 1, с. Ростки (Закарпатье)	38,0	7,9	0,033	»	»	5	M1,34 $\frac{Cl 177 HCO_3 20}{Na 98}$
<i>Сернисто-углекислые термы</i>							
Фумарола вулкана Эбеко	92,0	0,51	0,9	Не обн.	Нет	34,7	M18,5 $\frac{Cl 193 SO_4 7}{H 86 Al 10}$
Сольфатара вулкана Эбеко	37,0	2,55	0,8	То же	»	6,6	M4,8 $\frac{SO_4 94 Cl 6}{(Na + K) 58 Al 20 H 5}$
<i>Углекислые и азотно-углекислые рассолы</i>							
Скв. 247, Квасы (Закарпатье)	12,0	6,9	0,035	Нет	1495	7	M36,6 $\frac{Cl 178 HCO_3 22}{(Na + N) 90}$
Челекен	70	5,5	0,2	Не опр.	Не опр.	4000	M270,7 $\frac{Cl 100}{Na 77 Ca 19}$
»	70	5,7	0,2	То же	»	1210	M262,1 $\frac{Cl 100}{Na 75 Ca 19}$
»	70	5,8	0,2	»	»	3073	M265,4 $\frac{Cl 100}{Na 78 Ca 16}$

Состав и концентрация преобладающих лигандов, мг/л	рН	Eh, В	Ионная сила	Основные формы миграции свинца	
				Pb ²⁺	PbSO ₄ ⁰
<i>Сильноокислительные</i>					
SO ₄ ²⁻ > n·10 ² Cl ⁻ < n·10	< 4,5	> 0,7	0,08—0,9	35—85	38—45
<i>Слабоокислительные</i>					
SO ₄ ²⁻ (n·10 — n·10 ²) HCO ₃ ⁻ (n — n·10 ²) Cl ⁻ (n — n·10 ²)	4,5—7,5	0,3—0,7	0,06—0,2	10—47	1,5—22,0
<i>Слабовосстановительные бескисло</i>					
HCO ₃ ⁻ (n·10 ² — n·10 ³) CO ₃ ²⁻ (n·10 — n·10 ²) Cl ⁻ (n·10 — n·10 ²)	7,5—9	0,1—0,3	0,002—0,1	8,0—20	1,5
<i>Восстановительные сероводородно-</i>					
SO ₄ ²⁻ (n·10 — n·10 ³) Cl ⁻ (n·10 — n·10 ²) HS ⁻ > n·10 ³	5,9—8	(-0,1) — (0,1)	0,01—0,1	Нет	1,5

На рис. 8 изображено изменение содержания простых катионов свинца в подземных водах в зависимости от изменения величины рН и концентрации сульфат-ионов. Итак, анализ форм нахождения свинца в различных типах подземных вод позволяет сделать следующие выводы.

1. В сильноокислых сульфатных водах при рН < 3 благодаря интенсивному разрушению свинцовых минералов (галенит и др.) в водную фазу переходит значительное количество свинца в виде свободных катионов Pb²⁺, превышающее в пределах рудных полей 1·10³ мкг/л. Однако образующиеся сульфатные соединения свинца быстро осаждаются. В результате в водной фазе остается не более n·10—n·10² мкг/л свинца в виде комплексных соединений Pb(SO₄)₂²⁺ и PbSO₄⁰.

2. В слабокислой, нейтральной и слабощелочной средах интенсивность разрушения сульфидных минералов уменьшается и в воду переходят уже небольшие (< 1·10 мкг/л) количества свинца. Образующиеся при этом труднорастворимые гидроокисные соединения свинца Pb(OH)₂ осаждаются из воды, увлекая за собой большую часть свинца (см. рис. 7). Основными формами переноса свинца в этих водах являются Pb(HCO₃)₂⁺, PbCl₂⁰, Pb²⁺. Соотношение их зависит от состава и концентрации в водах соответствующих лигандов (Cl⁻, SO₄²⁻, HCO₃⁻ и др.).

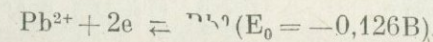
Условия	Основные формы миграции свинца (в % от суммы свинца)							
	Pb(SO ₄) ₂ ²⁻	PbCl ⁺	PbCl ₂ ⁰	PbCO ₃ ⁰	Pb(CO ₃) ₂ ²⁻	PbOH ⁺	Pb(OH) ₂ ⁰	Pb(HS) ₂ ⁰
<i>условия</i>	1,5—20,5	0,6—0,1	0,1	Нет	Нет	Нет	Нет	Нет
<i>условия</i>	5,0—15,0	0,1—9,0	5—93	5—35	0,5	0,2—1,5	Нет	Нет
<i>родные условия</i>	Нет	1,0	0,1	30—60	36—85	0,5—12,5	3,5—6,0	Нет
<i>гидросульфидные условия</i>	Нет	Нет	Нет	Нет	Нет	Нет	Нет	98—100

3. В щелочных водах с рН 7,5—9,0 появляются ионы OH⁻ и CO₃²⁻, образующие со свинцом гидроокисные (PbOH⁺) и карбонатные комплексы (PbCO₃⁰ и Pb(CO₃)₂²⁻). Экзотические сильнощелочные воды с рН > 9 по приближенным расчетным данным могут содержать свинец в виде комплексных анионов HPbO₂⁻.

4. В высокоминерализованных хлоридных водах в широком диапазоне рН и Eh свинец переносится главным образом в виде хлоридных комплексов PbCl⁺ и PbCl₂⁰.

5. В слабосероводородных водах в присутствии свободной углекислоты свинец, как и другие тяжелые металлы, не осаждаются полностью и может находиться в количествах до n·10⁻² мг/л. При более высоких концентрациях сероводорода (> 50 мг/л) содержание свинца в слабоминерализованных сульфатных водах не превышает тысячных долей миллиграмма в литре. По данным экспериментальных исследований Дж. Хемли (1954), главной формой переноса свинца в этих водах являются бисульфиды: Pb(HS)₂⁰ и Pb(HS)₃⁻.

В сильновосстановительных условиях при Eh < 0 двухвалентный свинец восстанавливается до самородного



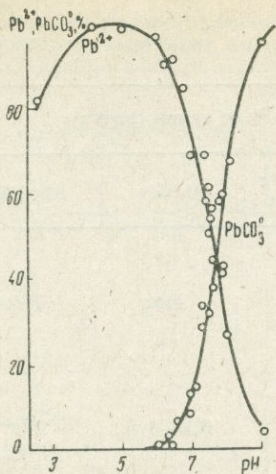


Рис. 5. Зависимость состава форм миграции свинца от pH в подземных водах

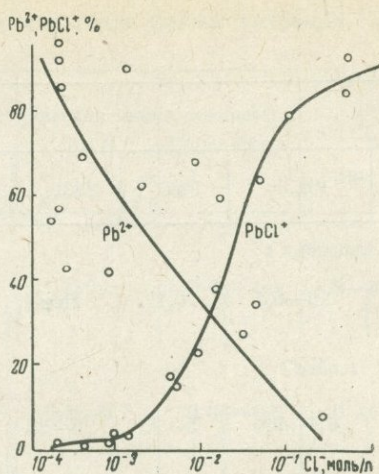


Рис. 6. Зависимость состава форм миграции свинца от концентрации хлор-иона в подземных водах

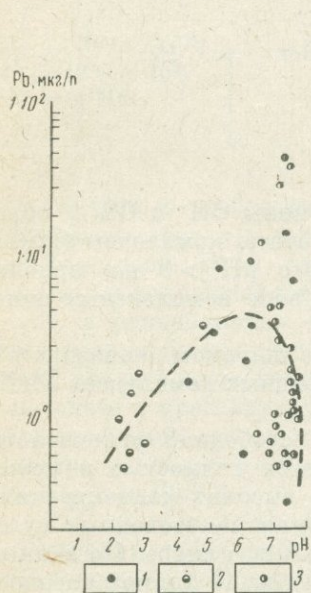


Рис. 7. Зависимость содержания свинца от pH в подземных водах

1 — золотосульфидные месторождения; 2 — медноколчеданные месторождения; 3 — молибден-вольфрамовые месторождения

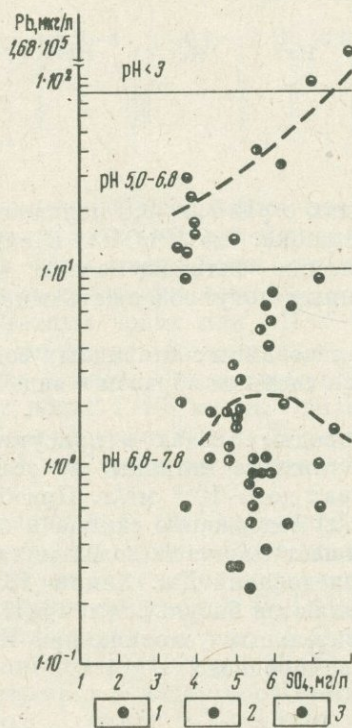


Рис. 8. Зависимость содержания свинца от содержания сульфат-иона в подземных водах

1 — медноколчеданных месторождений; 2 — золотосульфидных месторождений; 3 — полиметаллических месторождений

В неравновесных водных системах (фумарольные поля) свинец может мигрировать в виде весьма устойчивых тиосульфатных комплексных соединений типа $[\text{Pb}(\text{S}_2\text{O}_3)_0]$, $[\text{Pb}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{4-}]$, $[\text{Pb}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{2-}]$. Количество тиосульфатов в слабокислых ($\text{pH} \geq 4,5$) сольфатарах Камчатки, содержащих свинец, по нашим данным (1973), достигает 41 мг/л. Аналогичные полевые определения видов серы в холодных ($< 10^\circ$) ореольных водах сульфидных месторождений (ртутных, золотосульфидных, полиметаллических) показали, что тиосульфатные ионы $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ встречаются в них очень редко и в небольших количествах (до 1,5—2 мг/л) в непосредственной близости от окисляющихся сульфидных руд. Поэтому нет оснований предполагать, что тиосульфатные соединения свинца могут иметь какое-либо существенное значение в формировании его водных ореолов рассеяния.

Итак, в связи с тем что большая часть свинца мигрирует в подземных водах в форме положительно заряженных простых и комплексных ионов, наиболее подверженных сорбционным процессам, контрастность и протяженность его водных ореолов рассеяния обычно сравнительно невелики. Это дает возможность интерпретировать его ореолы в сульфатных водах зоны гипергенеза как околорудные, в отличие от эндогенных ореолов, где он относится обычно к «надрудным» элементам вместе с цинком, мышьяком и другими легкоподвижными в хлоридных термах металлами. В карбонатных породах водные ореолы рассеяния свинца развиваются слабо и только благодаря образованию растворимых комплексных соединений типа PbHCO_3^+ , PbOH^+ наряду с труднорастворимыми гидроксидами $[\text{IPR}_{\text{Pb}(\text{OH})_2} = 4,6 \cdot 10^{-16}]$ и карбонатами: PbCO_3 ($\text{IPR} = 3,3 \cdot 10^{-14}$). Осаждение этих соединений происходит при соответствующем увеличении концентраций карбонатных и гидроксильных ионов, в процессе взаимодействия подземных вод с водовмещающими карбонатными породами.

Более благоприятными по петрохимическим особенностям горными породами для развития водных ореолов рассеяния свинца являются силикатные породы.

Кадмий

Условия миграции кадмия в подземных водах рудных месторождений изучены слабо, что, с одной стороны, объясняется сравнительно редкой встречаемостью его в количествах, превышающих чувствительность полуколичественного спектрального анализа, а с другой, — широким использованием его сульфида CdS для приготовления водных концентратов.

Общие закономерности миграции кадмия в зоне гипергенеза сульфидных месторождений описаны С. С. Смирновым (1955). По его мнению, кадмий плохо мигрирует в восстановительных условиях. В различных природных средах, в том числе и в водной, кадмий двухвалентен. По химическим свойствам он является халькофильным элементом и имеет в предпоследнем слое 18 электронов. Потенциал ионизации кадмия меньше потенциалов ионизации цинка, меди, индия, галлия, таллия и наиболее близок к потенциалу ионизации железа.

В природных геохимических процессах кадмий ассоциирует в основном с цинком и закисным железом, так как pH осаждения гидроокисей этих элементов и их произведения растворимости очень близки.

Минералы кадмия обнаружены только в зоне гипергенеза сульфидных месторождений. Обычно они представлены кадмоселитом CdSe , гринокитом CdS и отавитом CdCO_3 . Изоморфные примеси кадмия в повышенных количествах

наиболее часто отмечаются в сфалерите, обладающем максимальной изоморфной емкостью по отношению к кадмию. В связи с этим аномальные количества кадмия наиболее часто встречаются в ореольных водах цинковых руд. На месторождении Тзумеб кадмий образует промышленную зону вторичного обогащения.

Выводы различных исследователей о распределении кадмия в зоне окисления полиметаллических месторождений в целом подтверждают выводы С. С. Смирнова (1955). Так, по данным И. В. Витовской (1960), кадмий образует локальные концентрации в виде гринокита в нижней части зоны окисления месторождения Кызыл-Эспе. Согласно В. Н. Дубининой и И. А. Корнилович (1962), кадмий концентрируется в монгеймите и смитсоните зоны окисления сульфидных месторождений Восточного Забайкалья в количестве от 0,15 до 1,0%. Несколько меньшие количества кадмия (~0,01%) установлены в черном каламине, замещающем смитсонит. Лимонит, замещающий сфалерит, содержит большие количества кадмия (до 0,3%), чем его переотложенные разновидности, содержащие только 0,01—0,1% кадмия. Близкие цифры получены и М. Ф. Куликовой (1966), установившей, кроме того, слабоповышенные количества кадмия в соконите (0,001—0,004%). Повышенные концентрации кадмия в смитсонитах отмечаются и на других полиметаллических месторождениях.

Отношение цинка к кадмию в сфалерите меняется от 67 до 342, а в смитсоните — от 46 до 5150, т. е. величина отношения цинка к кадмию в одних случаях остается близкой или уменьшается вследствие концентрации кадмия относительно цинка; в других — увеличивается в результате выноса кадмия. Первый случай имеет место на месторождениях, залегающих в карбонатных или карбонатизированных вулканогенно-осадочных породах (Восточное Забайкалье, Рудный Алтай, Карамазар). Подземные воды этих месторождений имеют гидрокарбонатный кальциево-магниевый состав и высокие значения рН, достигающие 9,0.

Второй случай, отличающийся выносом кадмия, характерен для месторождений, залегающих в сланцевых или в карбонатно-сланцевых толщах. (Ивановское, Воздвиженское и др.). Подземные воды этих месторождений имеют гидрокарбонатно-сульфатный кальциево-магниевый состав и более низкие рН (6,8—7,0).

Таким образом, выявлена зависимость распределения кадмия от состава вмещающих пород и вод. В грунтово-трещинных водах карбонатных пород, имеющих щелочную, реже слабокислую реакцию, кадмий менее подвижен, чем цинк, и концентрируется во вторичных карбонатных рудах. В подземных же водах силикатных пород кадмий более подвижен, чем цинк, и частично выносятся из зоны окисления. Помимо смитсонита концентратом кадмия в зоне окисления полиметаллических месторождений являются лимонит (0,005—0,3%), псиломелан и вад (0,01—0,1%), а также такие окисленные минералы, как перуссит (0,005%), бедантит (0,01—0,1%), биндгеймит (0,01—0,1%), ярозит (0,06—0,1%), англезит (0,1%).

В связи с ярко проявленной тенденцией к накоплению кадмия в зоне гипергенеза полиметаллических месторождений, залегающих в карбонатных и карбонатизированных породах, В. Н. Дубинина, И. А. Корнилович (1962) и Н. А. Росляков (1970) рекомендуют его использование в качестве индикатора окисленных выходов этих месторождений.

Совершенно иными закономерностями отличается распределение кадмия в зоне гипергенеза колчеданных месторождений. Как показали полученные данные по распределению кадмия в зоне окисления колчеданных месторождений

Южного Урала, содержание кадмия в образованиях зоны окисления и трещинной коры выветривания резко понижено в сравнении с колчеданными рудами. Исключением являются лишь вторичные сульфидные руды, концентрирующие кадмий. Так, по имеющимся данным, содержание кадмия в ковеллин-пиритовых рудах Гайского месторождения находится почти на том же уровне, что в медноцинковом колчедане, а иногда и выше, достигая 0,4% в сфалерите, замещаемом халькозином. Относительно повышенные содержания кадмия, по данным Н. А. Читаевой и Г. А. Голевой (1972), характерны для халькозин-ковеллиновых руд месторождения им. XIX партсъезда и медного колчедана с ковеллином и халькозином Учалинского месторождения. Кадмий концентрируется на самой ранней стадии окисления колчеданных руд. В дальнейшем при замещении халькозина ковеллином и последующем растворении ковеллина содержание кадмия резко падает (до 0,001% и ниже) в кварцево-серной и кварцево-ярозитовой сыпучках. Только в отдельных образцах ярозита из зоны окисления Гайского месторождения обнаружены значительные количества кадмия (до 0,08%). Из бурых железняков железной шпалы колчеданных месторождений кадмий выносится. Поэтому его концентрации в них ниже 0,0004%. Лимониты, залегающие в вулканогенных и карбонатных породах, аккумулируют значительные количества кадмия (до 0,018%).

Новообразование трещинной коры выветривания в большинстве случаев содержит также крайне малые количества кадмия ($< 0,0001$, редко до 0,0003%). Лишь отдельные образцы алуниста (кора выветривания Гайского месторождения) отличаются несколько большими его концентрациями (до 0,001%). Повышенные содержания кадмия обнаружены в лимонитизированных глинах неогена (до 0,001%) и осадках Купоросного озера (0,0006%) на площади Гайского рудного поля, что указывает на его высокую подвижность в кислых сульфатных водах.

В бурых железняках отношение цинка к кадмию увеличивается за счет большей сорбции цинка по сравнению с кадмием. Только на месторождении им. XIX партсъезда, перекрытого карбонатными породами, величина отношения этих элементов почти не меняется, что связано с одинаковой подвижностью их в условиях зоны окисления месторождения. В других образованиях зоны окисления колчеданных месторождений содержание кадмия большей частью ниже чувствительности анализа ($< 0,0001\%$).

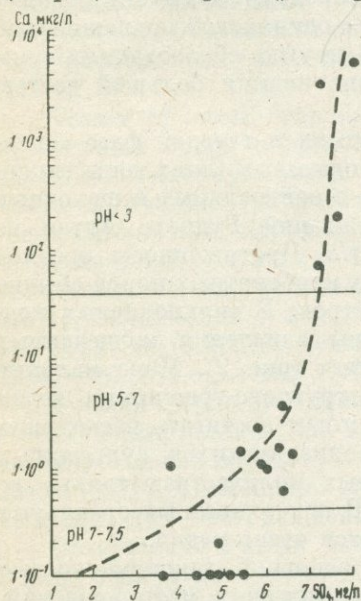
Указанные закономерности распределения кадмия в твердой фазе согласуются с данными по распространению кадмия в подземных водах зоны гипергенеза. Как видно из табл. 10, содержание кадмия в нейтральных и щелочных водах (рН 7,0—8,5) полиметаллических месторождений Рудного Алтая не превышает 300 мкг/л при локальном фоне 1—2 мкг/л. Протяженность ореолов рассеяния кадмия в слабокислых и щелочных водах карбонатных пород обычно составляет десятки метров, реже первые сотни метров. В сильнокислых подземных водах сульфатного состава (рН < 4) зоны окисления колчеданных месторождений содержание кадмия резко возрастает (рис. 9). Максимальные количества кадмия (20 000 мкг/л) установлены в грунтово-трещинных водах с рН 2,7. Ореолы рассеяния кадмия в этих водах могут достигать нескольких километров. В водных ореолах рассеяния слабоокисляющихся сульфидных месторождений кадмий присутствует в аномальных количествах только во внутренней (околорудной) гидрохимической зоне. В поверхностных ореольных водах гидрохимические аномалии кадмия выявляются очень редко.

Как следует из вышеприведенных данных, основной закономерностью в поведении кадмия в зоне гипергенеза полиметаллических месторождений,

Содержание кадмия в подземных водах сульфидных месторождений

Месторождения	Тип водопункта	Водоносный горизонт	Минерализация, г/л	Основной ионный состав	pH	Содержание кадмия, мкг/л
I. Медноколчеданые (Южный Урал)	Скв. 575	Грунтово-трещинный	202,9	$\frac{SO_4 95 Cl 5}{Na 41 Fe 28}$	2,7	20 000
	Скв. 367	То же	0,445	$\frac{HCO_3 38 Cl 31 S O_4 29}{Na 84 Ca 9}$	7,9	44
	Скв. 1016	Трещинно-жильный	0,313	$\frac{Cl 61 S O_4 34}{Na 47 Ca 27}$	7,2	33
	Закопущка 4	«Аллювиальный»	1,24	$\frac{Cl 47 HCO_3 43}{Na 59 Ca 24}$	7,2	12
	Скв. 1043	Грунтово-трещинный	0,54	$\frac{HCO_3 52 Cl 22}{Na 62 Ca 18 Mg 18}$	7,9	5,4
	Скв. 552	То же	0,493	$\frac{HCO_3 66 S O_4 28}{Na 68 Mg 18}$	7,9	5,9
II. Полиметаллические (Рудный Алтай)	Шахта, 170 гор.	Трещинно-жильный	2,931	$\frac{SO_4 50 Cl 41}{Na 54 Mg 27 Ca 18}$	7,5	27,9
	Скв. 47	Грунтово-трещинный	4,026	$\frac{Cl 59 S O_4 36}{Na 59 Mg 26 Ca 15}$	7,9	39,3
	Шахта	То же	0,398	$\frac{HCO_3 77 S O_4 20}{Ca 54 Mg 26 Na 20}$		261,0

залегающих в карбонатных и карбонатизированных породах, является концентрация в твердой фазе при очень небольшом накоплении в ореольных водах этих месторождений.



По мнению С. И. Смирнова (1964) и других исследователей, важным показателем поведения кадмия в зоне гипергенеза служит величина сульфатно-карбонатного отношения $\frac{r SO_4^{2-}}{r CO_3^{2-}}$. При изменении этого отношения от 10 до 1 при $pH > 6$ кадмий выпадает в виде отавита $CdCO_3$ или изоморфно замещает смитсонит — один из основных минералов-концентраторов кадмия. Однако эта величина является показателем устойчивости кадмия в растворе только для случаев нахождения его в форме простого катиона (Cd^{2+}), что имеет место лишь в сильноокислых сульфатных водах зоны окисления сульфидных залежей. В этих условиях, как уже отмечалось, кадмий связан в основном с карбонатными минералами цинка.

Рис. 9. Зависимость содержания кадмия от концентрации сульфат-иона в подземных водах рудных районов

Исследования форм нахождения кадмия в смитсоните методом диализа и последовательного растворения доказали его изоморфное вхождение в смитсонит. Наиболее полная сорбция кадмия происходит на гидроокислах железа при $pH \sim 8$. Зависимость сорбции от pH объясняется изменением заряда поверхности гидроокиси железа с отрицательного при $pH 6,5$ на положительный при $pH < 6,5$.

Основные неорганические формы миграции кадмия в подземных водах

Формы миграции кадмия в подземных водах рудных месторождений весьма сходны с формами переноса цинка. Это объясняется близостью строения их кристаллических решеток и атомных радиусов. Оба элемента во всех своих

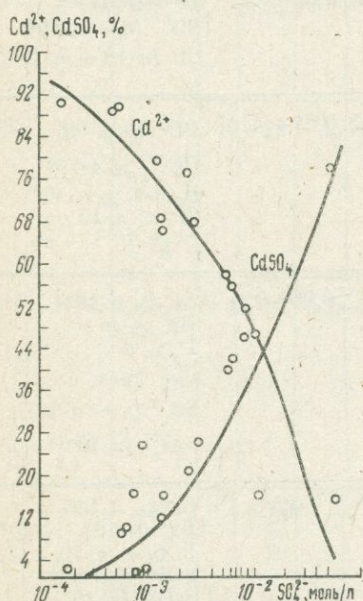


Рис. 10. Зависимость состава форм миграции кадмия от концентрации сульфат-иона в подземных водах

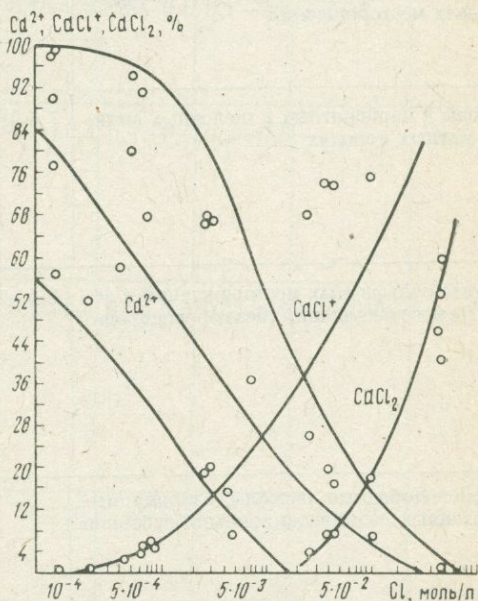


Рис. 11. Зависимость состава форм миграции кадмия от концентрации хлор-иона в подземных водах

соединениях двухвалентны. Сульфаты цинка и кадмия с равным количеством молекул воды одинаково изоморфны. Состав и свойства других комплексных соединений кадмия и цинка также почти аналогичны. Гидроокиси кадмия малорастворимы ($1,15 \cdot 10^{-5}$ моль/л при $25^\circ C$) и имеют амфотерный характер, выраженный несколько слабее, чем у цинка. Низкие концентрации кадмия в природных водах по сравнению с цинком обусловлены не только значительно более низким кларком кадмия в породах, но и меньшей растворимостью его сульфидов в природных водах. Сопоставление констант диссоциации кадмия и цинка (см. табл. 7, 11) показывает, что связь кадмия с галогенид-ионами является более прочной. Наиболее распространенный хлорид кадмия $CdCl_2$ легко растворим (110,6 г/100 г воды при $18^\circ C$). Несколько менее растворимы сульфаты кадмия $CdSO_4$ (76,2 г/100 г воды при $18^\circ C$). Поэтому более высокие

Основные неорганические формы миграции кадмия в подземных водах

Типы подземных вод	pH	Eh, В	Ионная сила	Основные лиганды, мг/л
Воды зоны окисления сульфидных месторождений	4,5	>0,5	0,01—0,2	$\text{HSO}_4^+ \geq n \cdot 10$ $\text{SO}_4^{2-} \geq n \cdot 10^3$
Воды зоны слабого окисления сульфидных месторождений	4,5—7,5	0,3—0,5	0,02—0,1	$\text{HCO}_3^- (n - n \cdot 10^2)$ $\text{SO}_4^{2-} (n - n \cdot 10^2)$ $\text{Cl}^- (n \cdot 10 - n \cdot 10^2)$
Воды в карбонатных и щелочных силикатных породах	7,5—9,5	0,15—0,3	0,04—0,1	$\text{CO}_3^{2-} \geq n \cdot 10$ $\text{HCO}_3^- \geq n \cdot 10^2$ $\text{H}_4\text{SiO}_4 \geq n \cdot 10^2$ $\text{Cl}^- < n \cdot 10$ $\text{I}^- (n \cdot 10^{-1} - n)$
Воды сульфидных месторождений в зоне восстановления (без сероводорода)	6,5—8,5	<0,15	0,06—0,1	$\text{Cl}^- \geq n \cdot 10^2$ $\text{Br}^- \geq n \cdot 10$ $\text{I}^- \geq n$ $\text{CO}_3^{2-} \geq n$ $\text{SO}_4^{2-} (n - n \cdot 10)$ $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} (n \cdot 10^{-1} - n)$
Сероводородные рассолы слабопромываемых седиментационных бассейнов	3—7,5	<0	0,5	$\text{Cl}^- \geq n \cdot 10^4$ $\text{Br}^- (n \cdot 10 - n \cdot 10^2)$ $\text{I}^- (n - n \cdot 10)$ $\text{SO}_4^{2-} < n \cdot 10^3$ $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} (n \cdot 10^{-1} - n)$

концентрации кадмия (2—2,5 мг/л) характерны для высокоминерализованных слабокислых хлоридных вод.

Расчеты форм миграции кадмия производились по схеме

$$\begin{aligned} \sum \text{Cd} = & \text{Cd}^{2+} + \frac{[\text{Cd}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] f_2^2}{4,9 \cdot 10^{-3}} + \frac{[\text{Cd}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] f_2^2}{10^{-5}} + \\ & + \frac{[\text{Cd}^{2+}][\text{OH}^-] f_2}{5 \cdot 10^{-3}} + \frac{[\text{Cd}^{2+}][\text{OH}^-]^2 f_2 f_1^2}{10^{-10}} + \frac{[\text{Cd}^{2+}][\text{Cl}^-] f_2}{10^{-2}} + \\ & + \frac{[\text{Cd}^{2+}][\text{Cl}^-]^2 f_1^2 f_2}{2,5 \cdot 10^{-3}} + \frac{[\text{Cd}^{2+}][\text{Br}^-] f_2}{6,3 \cdot 10^{-3}} + \frac{[\text{Cd}^{2+}][\text{I}^-] f_2}{5,6 \cdot 10^{-3}} + \\ & + \frac{[\text{Cd}^{2+}][\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^2 f_2^2}{10^{-7}} + \frac{[\text{Cd}^{2+}][\text{HS}^-] f_2 f_1^2}{10^{-10}} \end{aligned}$$

Основные формы (в % от суммарной концентрации металла)

Cd ²⁺	CdSO ₄ ⁰ , K=10 ⁻³	CdCO ₃ ⁰ , K=10 ⁻⁵	CdOH ⁺ , K=10 ⁻³	Cd(OH) ₂ ⁰ , K=10 ⁻²	CdCl ⁺ , K=10 ⁻³	CdCl ₂ ⁰ , K=10 ⁻³	CdBr ⁺ , K=10 ⁻³	CdI ⁺ , K=10 ⁻³	Cd(S ₂ O ₃) ₂ ²⁻ , K=10 ⁻⁷	Cd(HS) ₂ ⁰ , K=10 ⁻¹³
15—20	70—80	—	—	—	—	—	—	—	—	—
45—78	9—12	10—16	—	—	0,5—1,0	0,1—0,3	0,2—0,8	0,1—0,3	—	—
20—35	—	40—60	10—28	2—8	0,2—3	0,2—0,4	0,1—0,4	0,2—0,5	—	—
0,2—0,8	1—3	4—15	3—10	0,2—2	0,3—10	0,1—0,5	0,2—0,5	0,1—0,4	70—80	—
—	—	—	0,5—5,0	—	10—25	26—30	2—8	4—9	30—60	20—25

Результаты расчетов обобщены в табл. 11 и на рис. 4—6, 10 и 11, из которых можно сделать следующие выводы.

1. В кислых сульфатных водах интенсивно окисляющихся сульфидных залежей кадмий мигрирует, как цинк и медь, в основном в виде сульфатного нейтрального комплекса (70—80%) и в несколько меньших количествах в виде свободных двухвалентных катионов.

В слабокислых и слабощелочных гидрокарбонатно-сульфатных водах (pH 4,5—7,5) с небольшой концентрацией галоидных ионов содержание последних несколько возрастает.

2. При появлении карбонатных ионов CO₃²⁻ образуются более устойчивые комплексы CdCO₃⁰.

3. В восстановительных условиях в присутствии сероводорода и гидросульфидных ионов при пониженных значениях Eh (<0,15 В) кадмий может частично сохраняться в водной фазе в виде отрицательно заряженных и нейтральных комплексов Cd(S₂O₃)₂²⁻ и Cd(HS)₂⁰. Однако редкая встречаемость и

быстрое окисление тиосульфатов до сульфат-ионов ограничивает перенос кадмия в виде $Cd(S_2O_3)_2^{2-}$. Для выяснения роли этих почти не изученных в природных водах лиганд необходимо повысить чувствительность их определения примерно на один порядок.

4. Хлоридные высокоминерализованные воды являются наиболее благоприятной средой для накопления кадмия в виде галоидных комплексов: $CdCl^+$, $CdCl_2^0$, $CdBr^+$, CdI^+ и др. Поэтому появление его аномальных количеств отмечается не только в ореольных водах сульфидных месторождений, но и в растворах глубоких нефтегазоносных структур.

Итак, исследование закономерностей распространения и форм миграции кадмия в подземных водах показало, что в зоне гипергенеза интенсивно окисляющихся сульфидных, преимущественно колчеданных, месторождений он почти не аккумулируется новообразованиями и трещинной корой выветривания, а полностью выносится кислыми сульфатными водами, образующими протяженные контрастные водные ореолы.

В зоне гипергенеза слабоокисляющихся рудных тел кадмий накапливается в твердой фазе в виде карбонатных минералов, в лимонитах, глинистых минералах и сульфидах, давая слабоконтрастные малой протяженности водные ореолы. Основной причиной осаждения кадмия из ореольных вод является повышенная карбонатность среды и соосаждение с гидроокислами железа.

Ртуть

По сравнению с вышеописанными рудообразующими элементами геохимические закономерности распределения и формы переноса ртути в подземных водах являются наименее изученными. В значительной степени это объясняется распространенным среди геологов мнением о весьма слабой растворимости ртутных минералов, а следовательно, и плохой миграции ртути в природных водах. Действительно, по сравнению с другими тяжелыми металлами (медь, цинк, свинец, молибден) ртуть обнаруживается в водных ореолах рассеяния рудных тел значительно реже и в меньших количествах.

Особенности поведения ртути в зоне гипергенеза рассматриваются в работах А. А. Саукова и др. (1972), Н. И. Разенковой, Ю. С. Самойловой (1975) и других исследователей. По нашим данным, содержание ртути (Голева, 1968) колеблется в водных ореолах рассеяния от $1 \cdot 10^{-7}$ до $1 \cdot 10^{-5}$ г/л и сравнительно мало отличается от фоновых ($5 \cdot 10^{-7}$ — $1 \cdot 10^{-6}$ г/л) в различных ландшафтных условиях. Такие низкие аномальные значения ртути объясняются низким потенциалом восстановления, чрезвычайно слабой растворимостью ее соединений в слабоминерализованных водах зоны гипергенеза и интенсивной сорбируемостью глинистыми минералами и различного состава гидроокислами металлов (железо, марганец, алюминий и др.). Процент соосаждения ртути при этом растет с увеличением рН.

В зоне окисления ртутных месторождений, обогащенных пиритом (Никитовка, Вышковское рудное поле и др.), образуются кислые сульфатные воды с рН 2—3 и повышенным содержанием ртути (до 20 мкг/л). Выпадающие при нейтрализации этих вод гидроокислы железа соосаждают из воды сульфатные и окисные соединения ртути и других тяжелых металлов, что приводит к образованию их солевых ореолов рассеяния в ярозитах, алунитах, алюминатах, фиброферритах и других железистых и алюминиевых новообразованиях.

Размеры водных ореолов рассеяния ртути в поверхностных и подземных водах обычно невелики (до 100—300 м) вследствие слабой растворимости ртути

и интенсивной сорбции ее глинистыми минералами. Из ореольных вод катионы ртути также сорбируются карбонатами кальция. Благодаря этому ореольные грунтовые воды ртутных месторождений, приуроченные к карбонатным породам, содержат обычно ртуть в количествах, не превышающих 5—10 мкг/л при фоне 1—4 мкг/л (рис. 12). В ореольных кислых сульфатных водах интенсивно окисляющихся сульфидных залежей, приуроченных к силикатным породам, концентрации ртути достигают 50—70 мкг/л.

В ореольных водах молибденовых и вольфрамовых месторождений ртуть в аномальных количествах (3—5 мкг/л) встречается очень редко и поэтому не может являться надежным элементом-индикатором данного типа месторождений. Что же касается самих ртутных и ртутно-сурьмяных месторождений, то,

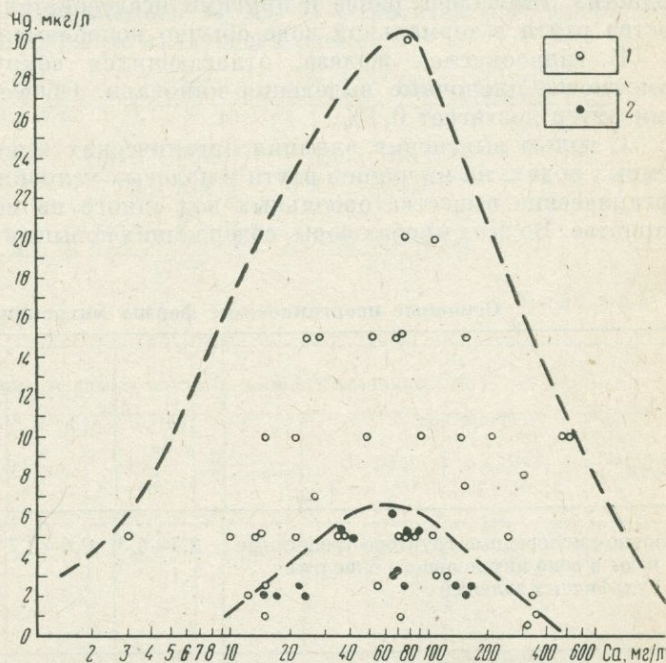


Рис. 12. Зависимость содержания ртути от содержания кальция в подземных водах рудных районов
1 — ртутных месторождений Закарпаття; 2 — медноколчеданных и полиметаллических месторождений Урала и Алтая

как показали результаты изучения их водных ореолов рассеяния в различных геохимических ландшафтах, относительно наиболее протяженные водные ореолы рассеяния образуются в гумидных районах. Контрастность периферической зоны водных ореолов рассеяния ртути в грунтовых водах весьма низкая и изменяется от 2,5 до 3, а в окolorудной — от 6 до 8. В аридных районах в связи с карбонатностью кор выветривания и активностью ее соосаждения с карбонатами кальция концентрация ртути даже в рудничных водах не превышает 5 мкг/л. Аномальные содержания ртути тяготеют обычно к очагам разгрузки глубоких трещинных вод.

Эндогенные ореолы ртути отличаются большой вертикальной протяженностью благодаря высокой летучести ртути и преобладанием сульфидных форм (до 88%). Это обуславливает появление трудноинтерпретируемых гидрохимических аномалий ртути на значительном удалении от рудных тел.

Определение корреляционных отношений ртути с другими химическими компонентами в ореольных водах сульфидных месторождений показало, что

наибольшую корреляционную связь ртуть проявляет с цинком, медью, сульфат-ионами, барием и кальцием.

На основании изучения вулканических эксгаляций фумарольных и сольфатарных источников Камчатки и Курил Н. А. Озерова и другие (1971) пришли к выводу о возможной миграции ртути в стадию поствулканизма (280—700°) совместно с кислотами, в основном серными и хлоридными газами. В конденсатах фумарол вулкана Менделеева содержание ртути составляет $(3-4,5) \cdot 10^{-6}$ г/л, что ненамного превышает среднее содержание ртути в гидросфере ($\sim 1 \cdot 10^{-6}$ г/л). Такое низкое содержание ртути в поствулканических эксгаляциях Н. А. Озерова объясняет осаждением ртути сероводородом и сульфидами железа.

Отложение киновари вокруг термальных источников в вулканических областях отмечалось ранее и другими исследователями. Максимальные количества ртути в термальной воде обычно колеблются от $n \cdot 10^{-6}$ до $n \cdot 10^{-5}$ г/л.

В гидроокислах железа, отлагающихся вокруг холодных источников, отмечаются пленочные выделения киновари. Общее содержание сорбируемой ими ртути достигает 0,1%.

С целью выяснения влияния органических веществ, растворенных в подземных водах, на миграцию ртути в полевых условиях были проанализированы органические вещества ореольных вод одного из месторождений ртути в Закарпатье. Во всех пробах воды, содержащих повышенные (> 5 мкг/л) количества

Основные неорганические формы миграции ртути в подземных водах

Типы вод	pH	Eh, В	Ионная сила	Преобладающие лиганды, г·ион/л
Азотно-кислородные грунтово-трещинные воды в зоне интенсивного окисления сульфидных залежей	2,7—4,3	0,6—0,7	0,001—0,12	$\text{SO}_4^{2-} > 3 \cdot 10^{-2}$ $\text{Br}^- < 4 \cdot 10^{-6}$ $\text{Cl}^- < 1 \cdot 10^{-5}$ $\text{I}^- < 10^{-7}$
Азотные грунтово-трещинные воды в зоне слабого окисления сульфидных залежей	7,1—7,6	0,25—0,4	0,007—0,044	$\text{Cl}^- > 1,5 \cdot 10^{-4}$ $\text{Br}^- > 6 \cdot 10^{-6}$ $\text{OH}^- < 1,3 \cdot 10^{-7}$ $\text{I}^- < 10^{-7}$
Азотно-метановые трещинные напорные воды в зоне слабовосстановительных процессов	8,5—8,7	0,1—0,2	0,005—0,011	$\text{Cl}^- > 2 \cdot 10^{-4}$ $\text{OH}^- > 5 \cdot 10^{-6}$ $\text{Br}^- < 10^{-7}$ $\text{I}^- < 10^{-7}$
Углеводородные хлоридные межпластовые воды в зоне восстановления	7,1—7,6	0,05—0,1	0,008—0,05	$\text{Cl}^- > 5 \cdot 10^{-4}$ $\text{I}^- > 4 \cdot 10^{-6}$ $\text{Br}^- > 1,2 \cdot 10^{-5}$ $\text{OH}^- > 1,3 \cdot 10^{-7}$

Примечание. Ввиду высокой константы диссоциации сульфатного комплекса ($K = 10^{-2} - 10^{-3}$) 0,1 %.

ртути, присутствовали легкие гумусовые вещества, гидрофильные и нейтральные гидрофобные масла. Это позволяет предположить возможность комплексования и миграции ртути в виде различных органических комплексов.

Основные неорганические формы миграции ртути в подземных водах

Исходя из величин констант устойчивости комплексных соединений ртути, состава и концентрации основных лигандов (Br^- , I^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , Cl^- , OH^- и др.), были рассчитаны наиболее вероятные комплексные соединения ее в различных природных водах.

Валовое содержание ртути, определяемое с предварительным разрушением органических комплексов, принималось за 100%. Относительное содержание каждого комплекса определялось по следующей схеме:

$$\begin{aligned} \sum \text{Hg} = & [\text{Hg}^{2+}] + \frac{[\text{Hg}^{2+}] f_2 [\text{Br}^-]}{10^{-19,25}} + \frac{[\text{Hg}^{2+}] f_2 [\text{Br}^-]^2 f_1^2}{10^{-17,68}} + \frac{[\text{Hg}^{2+}] f_2^2 [\text{SO}_4^{2-}]}{10^{-3}} + \\ & + \frac{[\text{Hg}^{2+}] [\text{Cl}^-] f_2}{10^{-5,27}} + \frac{[\text{Hg}^{2+}] [\text{Cl}^-]^2 f_1^2 f_2}{10^{-12,78}} + \frac{[\text{Hg}^{2+}] [\text{Cl}^-]^3 f_1^2 f_2}{10^{-13,92}} + \\ & + \frac{[\text{Hg}^{2+}] [\text{I}^-] f_2}{10^{-14}} + \frac{[\text{Hg}^{2+}] [\text{I}^-]^2 f_1^2 f_2}{10^{-23}} + \frac{[\text{Hg}^{2+}] [\text{OH}^-] f_2}{10^{-11}}. \end{aligned}$$

Т а б л и ц а 12

Основные формы миграции ртути (в % по отношению к $\sum \text{Hg}$)							
HgBr^+ $K = 10^{-19}$	HgBr^0 $K = 10^{-17}$	HgI^+ $K = 10^{-14}$	HgI^0 $K = 10^{-23}$	HgCl^+ $K = 10^{-5}$	HgCl^0 $K = 10^{-12}$	HgCl^- $K = 10^{-14}$	HgOH^+ $K = 10^{-11}$
0,10—0,15	99,8—100,0	—	—	—	—	—	—
—	1,2—6,6	—	—	—	25—50	30—45	15—38
—	—	—	—	—	28—47	35—55	25—45
10—15	0,1—8,0	2,5—5	70—89	0,2—1	1—3,5	3—6	1,5—5,0

доля его в валовом содержании основных форм нахождения ртути в подземных водах не превышает

Результаты расчетов обобщены в табл. 12, из которой можно сделать следующие выводы.

1. Ртуть является сильным комплексообразователем, вследствие чего нахождение ее в водах в виде свободных ионов Hg^{2+} маловероятно.

2. Среди неорганических форм наиболее устойчивы галоидные соединения ртути и наименее — сульфатные. Даже при очень малых концентрациях хлор, иод, бром образуют со ртутью прочные комплексы.

3. В щелочных водах содержание гидроксокомплексов ртути растет, а в сернокислых уменьшается.

4. При наличии тиосульфатов образуются весьма устойчивые тиосульфатные соединения ртути.

Золото

По данным В. П. Боровицкого и В. Н. Шемякина (1965), Л. В. Разина и И. С. Рожкова (1963), Ф. В. Фрейзе (Freise, 1931) и других исследователей, золото может мигрировать в природных водах в различной форме: коллоидной, взвешенной, ионно-молекулярной, комплексно-органической и др. По мнению К. Б. Краускопфа (Krauskopf, 1961), растворимость золота повышается под влиянием воздействия кислорода, свободных ионов хлора, иода, марганца, железа, меди и других окислителей. Основываясь на отсутствии хлор-ионов в сильноокислых рудничных водах золотосульфидных месторождений с гипергенными скоплениями золота, С. С. Смирнов (1955) указывает на несостоятельность «хлоридной» гипотезы переноса золота в зоне окисления.

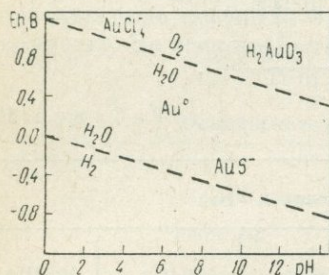


Рис. 13. Диаграмма устойчивости основных форм миграции золота в природных водах в зависимости от pH—Eh

Диаграмма (рис. 13) отображает поля устойчивости различных форм миграции золота в определенных пределах Eh — pH, показывая весьма ограниченные возможности образования хлоридных комплексов золота в природных диапазонах Eh.

Поэтому, по мнению И. А. Каковского (1957) и В. Г. Сильниченко (1959), более вероятно нахождение золота в природных водах в виде тиосульфатных соединений. Константа диссоциации комплексов $[Au(S_2O_3)_2]^{3-}$ очень мала ($1 \cdot 10^{-26}$), что подтверждает их высокую устойчивость в определенных геохимических условиях.

В сильноокислых растворах происходит разложение тиосульфатных соединений, приводящее к гипергенным скоплениям золота в зоне окисления сульфидных залежей.

С целью изучения гидрогеохимических закономерностей распространения и определения преобладающих форм миграции золота нами были проведены исследования водных ореолов рассеяния золоторудных месторождений, располагающихся в разных геологических и физико-географических условиях. Для выяснения влияния на растворимость и миграционную способность золота таких геохимических и физических параметров, как pH, Eh, температура и др., нами были также опробованы термальные и холодные минеральные и минерализованные воды районов современной и древней вулканической деятельности.

Содержание золота в термальных и холодных углекислых водах

Наиболее типичные водоупункты	Температура °С	Газовый состав, %	Минерализация, г/л	Преобладающие ионы, мг·экв-%	pH	Eh, В	Ац, мг/л
<i>Углекислые воды Камчатки</i>							
Углекислый источник 1	7,0	CO ₂ > 95	1,07	$\frac{SO_4 92 HCO_3 7}{Ca 51 Mg 14}$	5,1	0,3	0,15
Углекислый источник 12	6,51	CO ₂ > 99	1,29	$\frac{HCO_3 69 SO_4 30}{Ca 54 Mg 36}$	5,9	0,2	0,1
<i>Сероводородно-углекислые воды (вулкан Эбеко)</i>							
Фумаролы (VII участок)	92,0	CO ₂ 95 SO ₂ + H ₂ S 4,5	21,0	$\frac{Cl 18 SO_4 19}{H 66 (Na + K) 24}$	0,65	0,95	1,6
Гидросльфатары (северо-восточный участок)	35,0	CO ₂ > 95 SO ₃ + SO ₂ ~ 3 H ₂ S ~ 2	4,82	$\frac{SO_4 94 Cl 6}{(Na + K) 58 Al 20 H 5}$	2,55	0,63	Не обн.
<i>Азотные термы Средней Азии</i>							
Термальные источники Кызыл-Алмасайского разлома	28,0	N ₂ > 98	0,5	$\frac{HCO_3 66 SO_4 31}{Mg 52 Ca 35}$	7,6	0,25	0,07
Скважина в кишлаке Буюкана	35,0	N ₂ > 97	1,8	$\frac{SO_4 45 Cl 40 HCO_3 15}{Na 62 Mg 24 Ca 14}$	7,5	0,15	0,07
<i>Углекислые воды Забайкалья</i>							
Углекислый источник в районе Ургучана	5	CO ₂ > 98	0,12	$\frac{HCO_3 80 SO_4 12}{Ca 63 Mg 27}$	6,4	0,27	0,2
Балей, шахта	6	CO ₂ > 99	4,0	$\frac{HCO_3 98}{Na 53 Mg 46}$	6,5	0,25	0,15
Село Будумкан, углекислый источник	6,5	CO ₂ > 99	1,9	$\frac{HCO_3 99}{Ca 75 Mg 24}$	6,1	0,28	0,1
Район Ямкуна, углекислый источник 1	10,0	CO ₂ > 90	1,7	$\frac{HCO_3 91}{Mg 58 Ca 40}$	6,3	0,26	0,1

Как следует из табл. 13, аномальные содержания золота ($> 0,05$ мкг/л) встречены в водах, распространенных в пределах рудных полей золоторудных месторождений Забайкалья, Средней Азии, Камчатки, а также в агрессивных типах минеральных вод, приуроченных к участкам гидротермально измененных пород с рассеянной золотосульфидной минерализацией. Например, в холодных углекислых и углекисло-азотных щелочных термальных водах Забайкалья и Камчатки повышенные количества золота (до 0,2 мкг/л) обнаружены в очагах разгрузки этих вод в зоне влияния известных промышленных скоплений золота.

Высокие количества золота (0,8—1,6 мкг/л) выявлены в сильно-кислых ($\text{pH} < 1$, $E_h \geq 0,9$ В) хлористо-водородных фумаролах вулкана Эбеко (о. Парамушир). Это объясняется благоприятными сильноокислительными условиями их формирования и высокой активностью хлор-ионов, с которыми золото может образовывать растворимый комплекс AuCl_4^- .

В кислородсодержащих грунтовых и поверхностных водах с $E_h 0,3—0,5$ В переход золота в растворенное состояние происходит так же слабо, как и в глубоких трещинно-жильных водах, вследствие недостаточно высоких значений E_h . Сопоставление коэффициентов концентраций золота в водах с различной минерализацией указывает на независимость содержания в них золота от минерализации растворов.

В зоне окисления колчеданных и полиметаллических месторождений отмечаются промышленные концентрации золота. Образование этих скоплений можно объяснить соосаждением золота при $\text{pH} 3,5—5,0$ в сульфатной среде с гидроокислами железа (см. рис. 14). Хорошо растворимые в этих условиях основные рудообразующие металлы (медь, цинк) выносятся из зоны окисления, а золото остается. В конечном счете это приводит к обогащению золотом окисляющихся сульфидных руд.

В щелочных водах золото мигрирует лучше, поэтому содержание его в этих водах достигает 3—5 мкг/л.

Основные неорганические формы миграции золота в подземных водах

Для выяснения состава преобладающих неорганических комплексов золота в различных химических типах природных вод нами были произведены следующие расчеты (табл. 14, 15). Определяемое химическим анализом валовое содержание золота в природных водах принималось условно за сумму его концентраций в трех возможных валентных состояниях:

$$\sum \text{Au} = \sum \text{Au}^{3+} + \sum \text{Au}^+ + \sum \text{Au}^0;$$

$$\sum \text{Au}^+ = [\text{AuCl}_2]^- + [\text{AuBr}_2]^- + [\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-};$$

$$\sum \text{Au}^{3+} = [\text{AuCl}_4]^- + [\text{AuBr}_4]^-.$$

Основное расчетное уравнение, включающее наиболее устойчивые галоидные комплексы трехвалентного золота и менее устойчивые одновалентного, после подстановки значений констант нестойкости и коэффициентов активности выглядит примерно следующим образом:

$$E_h = E^0 + 0,03 \lg \frac{[\text{AuCl}_4^-]}{[\text{AuCl}_2^-]}; \quad [\text{AuCl}_2^-] = \text{AuCl}_4^- \cdot 10^{-\frac{E_h - E^0}{0,03}}.$$

Характеристика констант нестойкости и стандартных потенциалов комплексных соединений золота

Основные комплексы	Константы нестойкости комплексов К	Величина стандартного потенциала реакции E°, В	Расчетные уравнения
$\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$	10^{-26}	0.146	$\lg [\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}] = \frac{Eh - E^0}{0,06} + 2 \lg [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]$
AuCl_2^-	$3 \cdot 10^{-6}$	1.119	$\lg [\text{AuCl}_2^-] = \frac{Eh - E^0}{0,06} + 2 \lg [\text{Cl}^-]$
AuBr_2^-	$4 \cdot 10^{-13}$	0.963	$\lg [\text{AuBr}_2^-] = \frac{Eh - E^0}{0,06} + 2 \lg [\text{Br}^-]$
AuCl_4^-	$5 \cdot 10^{-22}$	0.994	$\lg [\text{AuCl}_4^-] = \frac{Eh - E^0}{0,02} + 4 \lg [\text{Cl}^-]$
AuBr_4^-	$1 \cdot 10^{-25}$	0.859	$\lg [\text{AuBr}_4^-] = \frac{Eh - E^0}{0,02} + 4 \lg [\text{Br}^-]$

В окислительных природных условиях ($Eh > 0,25$ В) при этом преобладает трехвалентное золото, а в восстановительных ($Eh < 0$) — одновалентное.

Подставляя константы диссоциации и коэффициенты активности, получаем уравнение

$$\sum \text{Au} = \text{Au}^+ \left(1 + \frac{[\text{Cl}^-]^2 f_1^2}{3 \cdot 10^{-6}} + \frac{[\text{Br}^-]^2 f_1^2}{4 \cdot 10^{-13}} \right) + \text{Au}^{3+} \left(1 + \frac{[\text{Cl}^-]^4 f_1^3 f_3}{5 \cdot 10^{-22}} + \frac{[\text{Br}^-]^4 f_3 f_1^3}{10^{-25}} \right) + \text{Au}^0.$$

На основании расчетов форм нахождения золота в подземных водах составлена табл. 15. На диаграмме устойчивости его соединений условно показано в координатах рН — Eh поле природных золотосодержащих ореольных вод золотосульфидных месторождений (см. рис. 13).

Анализ диаграммы, табл. 15 и лабораторных экспериментов позволяет сделать следующие выводы.

1. В наиболее распространенных типах природных вод, имеющих рН 5—8 и Eh 0,1—0,5 В, золото находится скорее всего в виде элементарных незаряженных частиц и псевдоколлоидов. В средах с неустановившимся режимом серы золото может образовывать весьма устойчивые тиосульфатные комплексы $\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$.

2. Хлоридные и бромидные комплексы золота (AuCl_2^- , AuCl_4^- , AuBr_2^- , AuBr_4^-) могут образовываться лишь в сильноокислительных средах с $Eh > 0,9$ и рН < 1 при соответственно повышенных концентрациях хлора и брома ($\text{Cl} > 10^{-5}$ моль/л, $\text{Br} > 6 \cdot 10^{-6}$ моль/л). В природных условиях такие типы вод встречаются лишь в виде солянокислых фумарол действующих вулканов (Эбеко и др.).

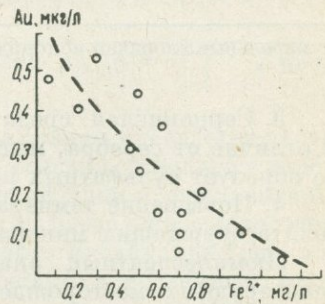


Рис. 14. Зависимость содержания золота от концентрации двухвалентного железа в подземных водах рудных районов

Основные формы миграции золота в ореольных водах золоторудных мест

Типы вод	pH	Eh, В	Ионная сила
<i>Балейский</i>			
Поверхностные гидрокарбонатные	7,0—7,9	0,4—0,5	0,0015—0,01
Грунтово-трещинные гидрокарбонатно-хлоридные	6,3—9,2	0,3—0,4	0,001—0,024
Трещинно-жильные гидрокарбонатно-хлоридные (азотные)	7,0—7,4	0,2—0,25	0,015—0,02
Трещинно-жильные гидрокарбонатные (углекислые)	5,7—7,1	0,15—0,24	0,016—0,16
<i>Ангерский</i>			
Грунтово-трещинные сульфатно-хлоридные	7,3—7,4	0,4—0,5	0,018—0,025
Трещинные холодные гидрокарбонатные	7,2—7,6 н	0,3—0,4	0,02—0,03
Трещинные сульфатно-хлоридные	7,4—7,6	0,15—0,25	0,01—0,04
<i>Оганчинский</i>			
Поверхностные	6,1—6,5	0,35—0,4	0,001—0,002
Трещинные (углекислые)	5,1—6,1	0,2—0,25	0,03—0,035
<i>Вулкан</i>			
Фумарольные хлоридно-водородные	0,5—0,7	0,9—1,0	0,45—0,5

3. Сернокислая среда является неблагоприятной для миграции золота. В отличие от серебра, меди, цинка и многих других тяжелых металлов золото не образует сульфатных растворимых комплексов.

4. Повышение температуры подземных вод благоприятствует растворению золотосодержащих минеральных соединений.

Люминесцентный анализ органического вещества в подземных водах золоторудных месторождений Камчатки и Восточного Забайкалья показал, что оно представлено различными смолами (кислые, нейтральные, спиртовые), нейтральными битумами и гумусовыми веществами. Последние обычно преобладают в поверхностных водах и, как показали экспериментальные исследования, растворяют коллоидно-дисперсное золото, образуя в кислой среде прочные гуматные и фульватные комплексы (Миллер, Фишер, 1974).

Восстановление золота в гидротермальных и гипергенных условиях происходит под воздействием сероводорода, органических соединений и различных восстановленных форм металлов (Fe^{2+} , Mn^{2+} , Cu^+ и др.). Из коллоидных растворов золото осаждается под действием различных электролитов-коагуляторов

рождений

Основные лиганды, г·ион/л		Основные формы миграции, г·моль/л	
Cl ⁻	Br ⁻	Au ⁰	Au(S ₂ O ₃) ₂ ³⁻
<i>район</i>			
$1,5 \cdot 10^{-4} - 7,9 \cdot 10^{-4}$	$6,2 \cdot 10^{-6} - 1,6 \cdot 10^{-5}$	$3,5 \cdot 10^{-10} - 5,5 \cdot 10^{-10}$	$< n \cdot 10^{-15}$
$5 \cdot 10^{-3} - 1,5 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-5} - 2,5 \cdot 10^{-6}$	$3,5 \cdot 10^{-9} - 5,5 \cdot 10^{-9}$	$< n \cdot 10^{-15}$
$2,4 \cdot 10^{-4} - 6 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-5} - 2 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-10} - 5 \cdot 10^{-10}$	$< n \cdot 10^{-12}$
$5 \cdot 10^{-5} - 1,3 \cdot 10^{-3}$	$3,5 \cdot 10^{-6} - 2,5 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-10} - 4 \cdot 10^{-9}$	$< n \cdot 10^{-12}$
<i>район</i>			
$6,8 \cdot 10^{-3} - 1,4 \cdot 10^{-2}$	Не опр.	$3,5 \cdot 10^{-10} - 6 \cdot 10^{-9}$	$n \cdot 10^{-8}$
$3 \cdot 10^{-4} - 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-5} - 7 \cdot 10^{-6}$	$3,5 \cdot 10^{-10} - 5 \cdot 10^{-10}$	$< n \cdot 10^{-12}$
$2 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-2}$	$6 \cdot 10^{-6} - 2,5 \cdot 10^{-5}$	$3,5 \cdot 10^{-10} - 6,0 \cdot 10^{-10}$	$n \cdot 10^{-6}$
<i>район</i>			
$1 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-4}$	Не обн.	$3,5 \cdot 10^{-10} - 5,5 \cdot 10^{-10}$	$< n \cdot 10^{-15}$
$1 \cdot 10^{-4} - 7 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-6} - 6 \cdot 10^{-6}$	$7,6 \cdot 10^{-10} - 9,8 \cdot 10^{-10}$	$n \cdot 10^{-9}$
<i>Эбеко</i>			
$3,2 \cdot 10^{-1} - 3,7$	Не обн.	$4 \cdot 10^{-9} - 8,6 \cdot 10^{-9}$	$n \cdot 10^{-3}$

и сульфидов-восстановителей. В карбонатных породах часто отмечается увеличение содержания золота, что может быть объяснено соосаждением его с карбонатом кальция из природных вод в процессе их нейтрализации и ощелачивания. Этот процесс особенно отчетливо проявляется в очагах разгрузки золотосодержащих углекислых вод золоторудных полей Восточного Забайкалья (рис. 15).

Корреляция золота с другими рудными элементами в подземных водах золоторудных месторождений свидетельствует о том, что весьма надежными элементами-индикаторами золоторудных месторождений помимо золота являются мышьяк, сурьма, висмут. Так, величина коэффициента корреляции золота и мышьяка для Балейского рудного района, рассчитанная на электронно-счетной машине по данным 300 определений, оказалась близкой к единице. Прямая зависимость между этими элементами в водах отчетливо видна на рис. 16. Что же касается других сопутствующих рудных компонентов (медь, цинк, молибден и др.), то значения их коэффициентов корреляции с золотом, за исключением такого постоянного спутника, как серебро, в водах Балейского района оказались менее 0,2, т. е. ниже уровня значимости.

Итак, изучение закономерностей распространения и форм миграции золота в различных типах природных вод и водных ореолах рассеяния золоторудных месторождений позволяет сделать следующие выводы.

1. В зависимости от условий залегания, а также минерального состава золоторудных тел формирование их водных ореолов рассеяния происходит в основном под влиянием сернокислотного (в зоне окисления сульфидных месторождений), углекислотного и гидrolитического разложения золотосодержащих минералов в присутствии растворенных органических веществ.

2. Ввиду незначительных исходных концентраций в породе содержание золота в ореольных водах обычно изменяется в небольших пределах: от 0,05 до 1 мкг/л.

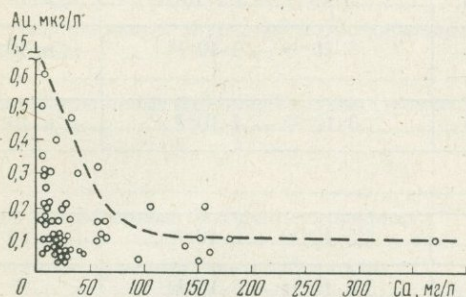


Рис. 15. Зависимость содержания золота от концентрации кальция в подземных водах рудных районов

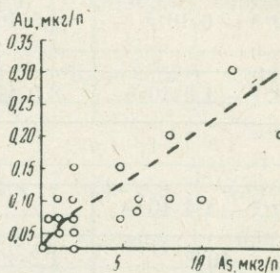


Рис. 16. Зависимость содержания золота от концентрации мышьяка в подземных водах рудных районов

3. Наиболее распространенными соседями золота из природных вод, судя по составу новообразований в зоне гипергенеза его месторождений и коррелятивным зависимостям с другими химическими элементами в природных водах, являются: гидроокислы железа, карбонат кальция, дисульфиды, коллоидная кремнекислота. Однако, несмотря на осаждение золота из воды указанными сорбентами и восстановителями, содержание его в ореольных водах золоторудных месторождений обычно на один-два порядка превышает его фоновые концентрации, что, вероятнее всего, объясняется миграцией золота в значительной мере в виде слабосорбируемых металлоорганических комплексов.

4. Решение некоторых исследователей ограничиться при поисках месторождений золота только его спутниками (As, Bi, Sb, Ag, Pb и др.) может привести к неверной интерпретации гидрохимических аномалий, так как причиной возникновения последних могут явиться сульфидные и турмалиновые жилы, не содержащие золота.

Германий

Геохимия германия в гипергенных рудных процессах изучена слабо, что затрудняет выяснение условий миграции его в подземных водах рудных месторождений и осаждения из них. Некоторые данные о поведении германия в зоне гипергенеза приводят В. В. Щербина (1972), А. С. Жукова (1964) и др. О концентрациях и формах нахождения германия в различных типах минеральных вод имеются сведения у С. Р. Крайнова (1973) и др.

С целью выяснения закономерностей распространения германия в подземных водах рудных месторождений и установления его поискового гидрогеохимического значения были изучены его водные ореолы рассеяния в различных генетических типах ореольных вод медноколчеданных, полиметаллических, молибденовых и ртутных месторождений. Для определения особенностей миграции его в разных геохимических зонах опробовались распространённые в районах расположения этих месторождений минеральные воды (углекислые, сероводородные, азотные термы и др.). При анализе германия в водах обычно применяют колориметрическую методику, основанную на анализе цветной реакции с фенилфлуороном в кислой среде. Чувствительность методики 0,5 мкг/л.

Как известно, германий относится к группе рассеянных элементов. Невысокая концентрация его в природных водах в значительной мере объясняется низким средним содержанием в земной коре (0,0002%).

В гипогенных и гипергенных условиях германий может быть двух- и четырехвалентным. Наиболее устойчивы соединения четырехвалентного германия, имеющего на внешней оболочке 18 электронов и являющегося поэтому сильным поляризатором.

В природных геохимических процессах германий ассоциирует с элементами, имеющими близкие кристаллохимические свойства. Четырехвалентный германий, например, ассоциирует в породах с Si^{4+} (0,42 Å) и As^{5+} (0,47 Å), так как их ионные радиусы наиболее близки (Ge^{4+} 0,53 Å). Двухвалентный германий, имеющий ионный радиус 0,73 Å, изоморфно замещает свинец, медь, цинк и поэтому часто обнаруживается в их минералах и разрушающих эти минералы подземных водах. Весьма распространенными гипогенными минералами-носителями германия являются сульфиды (цинка, меди, свинца и др.), поэтому повышенные содержания германия встречаются главным образом в ореольных водах сульфидных месторождений.

Формы миграции германия в ореольных водах рудных месторождений изучены слабо. Вследствие легкой гидролизуемости он мигрирует в виде различных комплексных ионов с кислородом и водородом в зависимости от pH и Eh среды, выполняя при этом роль катиона. По нашим расчетным данным (табл. 16, рис. 17), основными формами миграции германия в наиболее распространенных слабокислых и слабощелочных ореольных водах сульфидных месторождений, имеющих pH 5,9—7,5, являются германиевая кислота (H_2GeO_3) и гидрогерманат-ион (HGeO_3^-). В сильнокислых водах с pH < 3 и Eh > 0,5 В германий мигрирует скорее всего в виде четырехвалентного катиона. В сильнощелочных водах с pH > 8 появляются анионы германиевой кислоты GeO_3^{2-} в количествах более $1 \cdot 10^{-4}\%$.

Состав комплексных соединений германия зависит главным образом от кислотно-щелочных свойств среды миграции. По мере увеличения pH

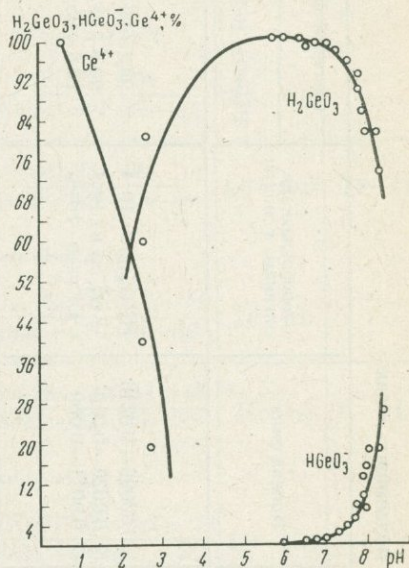


Рис. 17. Зависимость состава форм миграции германия от pH в подземных водах рудных районов

Основные формы нахождения германия в подземных водах

Типы вод	pH	Еh, В	Ионная сила	Преобладающие лиганды, г·ион/л	Основные формы миграции германия (в % к Σ Ge)	
					H_2GeO_3 , К-10 ⁻¹⁰	HGeO_3^- , К-10 ⁻¹³
Грунтово-поровые в аллювиальных отложениях	6,0—6,9	0,35—0,45	0,00096—0,0216	$\text{HCO}_3^- \geq n \cdot 10^{-4}$	99,2—99,9	0,08—0,8
	7,0—7,5	0,3—0,35	0,0026—0,016	$\text{SO}_4^{2-} \leq n \cdot 10^{-4}$	96,5—98,4	0,6—3,5
	7,6—7,9	0,25—0,3	0,0011—0,009	$\text{Cl}^- \leq n \cdot 10^{-3}$	91,6—95,9	4,1—8,4
Грунтово-трещинные в изверженных породах	6,8—7,0	0,3—0,35	0,001—0,003	$\text{HCO}_3^- \geq n \cdot 10^{-3}$	99,0—99,1	0,63—0,96
	7,5—7,8	0,25—0,3	0,002—0,01	$\text{Cl}^- \leq n \cdot 10^{-3}$	99,2—96,0	4,7—5,0
	7,8—8,3	0,2—0,25	0,001—0,011	$\text{SO}_4^{2-} \leq n \cdot 10^{-3}$	81,6—82,0	18,4—20,0
Грунтово-трещинные	7,4—7,9	0,17—0,4	0,002—0,009	$\text{HCO}_3^- > n \cdot 10^{-3}$ $\text{Cl}^- \leq n \cdot 10^{-3}$ $\text{OH}^- > n \cdot 10^{-6}$ $\text{CO}_3^{2-} > n \cdot 10^{-4}$	92,4—97,4	2,4—7,6
Гидросульфидные межпластовые	7,2—7,4	0,05—(-0,09)	0,04—0,2	$\text{SO}_4^{2-} \leq n \cdot 10^{-2}$ $\text{HS}^- \leq n \cdot 10^{-3}$	92,1—97,8	2,2—7,9

Содержание германия в ореольных водах основных типов сульфидных месторождений

Гидрохимическая зона водного ореола	Тип водопосного горизонта	pH	Минерализация, г/л	Преобладающие ионы мг·экв-%	Аномальные содержания, мг/л	Фоновые содержания, мг/л
<i>Медноколчеданные интенсивно окисляющиеся</i>						
Внутренняя (околорудная)	Грунтовотрещинный	2,7—3,0	3,8—25,0	$\frac{SO_4 92-99}{Al 45-60 Fe 37-45}$	18,0—40,0	—
Внешняя (периферийная)	То же	4—6,0	1,5—2,8	$\frac{SO_4 93-98}{Ca 42-62 Fe 10-38}$	6,0—10,0	0,5—1,0
<i>Медноколчеданные слабоокисляющиеся</i>						
Внутренняя	»	7,2—8,0	1,6—3,9	$\frac{SO_4-35-58 Cl 32-41}{Na 32-41 Ca 38-49}$	4,0—6,0	—
Внешняя	»	7,6—9,0	1,0—3,0	$\frac{SO_4 28-30 Cl 18-45}{Na 38-52 Cl 45-55}$	2,5—3,5	0,5—1,5
<i>Полиметаллические слабоокисляющиеся</i>						
Внутренняя	Грунтовотрещинный	7,4—7,7	0,1—0,5	$\frac{HCO_3 31-45 SO_4 25-38}{Ca 35-49 Mg 31-56}$	5,0—25,0	—
Внешняя	«Аллювиальный»	7,6—8,0	0,3—0,6	$\frac{HCO_3 36-72 SO_4 10-18}{Ca 36-51 Na 31-62}$	2,5—4,0	0,5—1,0
<i>Ртутные интенсивно окисляющиеся</i>						
Внутренняя	Грунтовотрещинный	2,7—3,0	5,0—6,0	$\frac{SO_4 45-75}{Fe 35-48 Al 28-49}$	2,5—10,0	—
Внешняя	«Аллювиальный»	7,4—8,6	0,5—1,0	$\frac{HCO_3 52-69 SO_4 10-19}{Ca 45-61 Na 38-44}$	1,0—2,5	0,5—1,0
<i>Молибденовые слабоокисляющиеся</i>						
Внутренняя	Грунтовотрещинный	6,5—7,2	0,3—0,8	$\frac{SO_4 71-85 HCO_3 10-16}{Ca 41-56 Na 35-41}$	3,0—3,5	—
Внешняя	«Аллювиальный»	7,6—8,0	0,6—1,0	$\frac{HCO_3 52-63 SO_4 25-31}{Ca 42-48 Mg 18-38}$	2,0—2,5	0,5—1,5

в подземных водах наблюдается тенденция к снижению концентраций комплексов H_2GeO_3 , HGeO_3^- и увеличению GeO_3^{2-} .

Наиболее высокие (≥ 100 мкг/л) концентрации германия были обнаружены в азотных, щелочных и углекислых термах современного и молодого вулканизма (Камчатка, Закарпатье). В значительной мере это объясняется хорошей растворимостью щелочных солей германатов (Na_2GeO_3 , K_2GeO_3). Увеличение температуры усиливает ионизацию германиевой кислоты и активность процессов выщелачивания германия из вмещающих пород. Присутствие свободной углекислоты, как известно, повышает агрессивность вод и также способствует переходу германия в воду. Так, в углекислых водах одного из сульфидных месторождений нами было установлено около 40 мкг/л германия.

Помимо неорганических комплексов, германий способен образовывать в водах, по мнению С. М. Манской и Т. В. Дроздовой (1964), сложные комплексные органические соединения.

Повышенные содержания германия обнаруживаются в слабокислых и щелочных трещинных водах медноколчеданных и полиметаллических (табл. 17) месторождений. В водах рыхлых аллювиальных отложений аномальные величины германия встречаются редко, что свидетельствует о большом влиянии на его миграцию процессов сорбции, разбавления. В сильнокислых сульфатных водах (с $\text{pH} < 3,5$) окисляющихся медноколчеданных месторождений содержания германия могут достигать нескольких десятков микрограммов в литре. По мере нейтрализации кислых ореольных вод германий, судя по графику (рис. 20), сорбируется положительно заряженными ионами железа Fe^{3+} в интервале $\text{pH} 3-6,5$. Поэтому содержание германия по мере удаления от окисляющегося рудного тела быстро снижается до фонового. В результате германий концентрируется гидроксидами железа. Сопоставление содержаний германия в водах с содержаниями кальция позволяет сделать вывод о соосаждении германия с карбонатами кальция. Весьма характерно, что одно из наиболее крупных германиевых месторождений Тзумеб отличается высокой обогащенностью карбонатных пород германием.

В восстановительных условиях германий мигрирует в основном в двухвалентной форме, часто образуя со свинцом и некоторыми другими металлами вторичные минералы (флейшерит $\text{Pb}_3\text{Ge}^{2+}[(\text{OH})_4(\text{SO}_4)_2]$).

Эта способность германия мигрировать в зоне восстановления представляет большой интерес с точки зрения использования его в качестве элемента-индикатора на скрытое сульфидное оруденение.

Селен

Несмотря на большой интерес, проявляемый в последние годы многими геологами к геохимии селена в зоне гипергенеза, закономерности его миграции в подземных водах рудных месторождений изучены так же слабо, как и германия. Отдельные сведения о содержании селена в водах сульфидных месторождений приводятся в работах Н. Д. Синдеевой (1964) и Н. А. Читаевой (1965). Некоторые особенности распространения селена в подземных водах Средней Азии описаны В. Д. Сидельниковой (1966).

Низкое среднее содержание селена в земной коре ($6 \cdot 10^{-6}\%$) в известной мере обуславливает его относительно низкую концентрацию в природных водах вне зоны влияния рудной минерализации. Наличие шести электронов на внешней оболочке определяет его металлоидные свойства. Химическое средство

с серой в гипогенных процессах проявляется в нахождении значительной части селена в виде изоморфной примеси в сульфидах. Наиболее известны селениды железа (ферроселит FeSe_2), меди (клокманнит CuSe), свинца (клаусталит PbSe), ртути (тимманит HgSe). Парагенетическое нахождение селенидов и сульфидов тяжелых металлов проявляется в совместном присутствии аномальных количеств селена, меди, цинка, железа в глубоких термальных водах многих рудоносных разломов (термальные воды Вышковского рудного поля и др.).

В гипергенных условиях поведение серы и селена различно. Селен в отличие от серы окисляется при очень высоком окислительно-восстановительном потенциале и значительно быстрее восстанавливается. Поэтому содержание селена в природных водах с отрицательными значениями Eh незначительно.

В сильноокислых водах с $pH < 3$ и $Eh > 0,7$ В селен, по расчетным данным, находится главным образом в виде селеновой H_2SeO_4 и селенистой H_2SeO_3 кислот. При более высоких значениях pH в воде накапливаются продукты диссоциации селенистой кислоты — гидроселенит-ион HSeO_3^- и SeO_3^{2-} (табл. 18).

Например, в щелочных водах с $pH > 7$ и $Eh < 0,4$ В селен, по расчетным данным¹, мигрирует преимущественно в виде HSeO_3^- и SeO_3^{2-} (рис. 18). Последний, однако, весьма неустойчив в природных водах и быстро восстанавливается до Se^0 . Вполне возможно, что селен, как и теллур, мигрирует в природных водах в виде комплексных соединений с серой, хлором и другими галогенами. Исходя из общих химических предпосылок (образование искусственных селеноорганических комплексов и т. д.), можно предполагать также перенос селена в природных водах в виде комплексных органических соединений.

Интересные экспериментальные исследования селена в минеральных водах были проведены Ц. Пейнтер (Peintre, 1963). В табл. 19 приводятся данные этих исследований.

Точность экспериментальных исследований, как видно из табл. 19, для различных форм селена составляет 3—10%. Около 90% селена в исследованных минеральных источниках находится в шестивалентной форме (Se^{6+}).

Для определения селена в процессе изучения подземных вод скрытых месторождений использован флуоресцентный метод с 3,3-диаминобензидином, усовершенствованный В. В. Лушниковым. В качестве возбудителя флуоресценции применен люминесцентный осветитель ОЛ-1 со светофильтром ФС-1. Чувствительность методики 0,5 мкг/л.

Наиболее высокие содержания селена (300 мкг/л) обнаружены в кислых сульфатных водах медноколчеданных месторождений Урала, имеющих pH

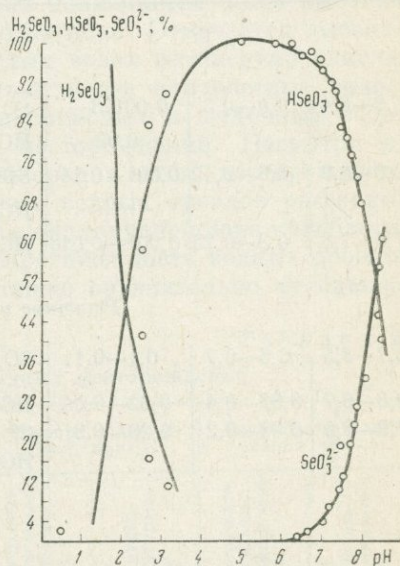


Рис. 18. Зависимость состава форм миграции селена от pH в подземных водах рудных районов

¹ При расчете форм миграции селена в исследованных водах использовались следующие константы диссоциации: H_2SeO_3 ($K = 1,2 \cdot 10^{-11}$); HSeO_3^- ($K = 4,8 \cdot 10^{-9}$)

Таблица 18

Основные формы нахождения селена в ореольных грунтовых водах рудных месторождений

рН	Eh, В	Ионная сила	Преобладающие лиганды, г. ион/л	Формы нахождения селена (в % к Σ Se)		
				H_2SeO_3 , K = 10^{-11}	$HSeO_3^-$, K = 10^{-8}	SeO_3^{2-}
<i>Молибденовые</i>						
5,9—6,4	0,4—0,5	0,00123— 0,02	SO_4^{2-} ($n \cdot 10^{-5}$ — $n \cdot 10^{-4}$) $HCO_3^- \geq n \cdot 10^{-4}$	0,01—0,04	98,4—99,6	0,38—1,64
6,6—6,9	0,3—0,45	0,001—0,14	SO_4^{2-} ($n \cdot 10^{-4}$ — $n \cdot 10^{-3}$) $HCO_3^- \geq n \cdot 10^{-4}$	0,005—0,01	96,3—98,1	1,9—3,7
7,5—7,8	0,3—0,25	0,007—0,018	HCO_3^- ($n \cdot 10^{-3}$ — $n \cdot 10^{-4}$)	0,001—0,002	76,8—94,3	5,7—23,2
<i>Ртутные и барит-полиметаллические</i>						
2,7—3,5	0,6—0,7	0,1—0,11	SO_4^{2-} ($n \cdot 10^{-4}$ — $n \cdot 10^{-3}$)	81,2—83,2	15,9—16,8	$1 \cdot 10^{-6}$ — $1,1 \cdot 10^{-5}$
6,3—6,7	0,35—0,4	0,02—0,04	$HCO_3^- > n \cdot 10^{-4}$	0,006—0,02	97,7—98,0	1,9—2,3
7,9—8,0	0,03—0,2	0,20—0,31	$Cl^- > n \cdot 10^{-3}$ $HCO_3^- > n \cdot 10^3$	0,0001— 0,0002	67,6—72,5	27,5—32,4
<i>Медноколчеданые</i>						
2,7—3,2	0,6—0,7	0,29—0,31	$SO_4^{2-} > n \cdot 10^{-2}$	80,1—10,8	12,2—20,1	$3 \cdot 10^{-4}$ — $8 \cdot 10^{-4}$
7,1—7,3	0,3—0,4	0,02—0,08	SO_4^{2-} ($n \cdot 10^{-4}$ — $n \cdot 10^{-3}$)	0,001—0,002	80,1—94,3	5,7—19,9
7,1—7,2	0,3—0,4	0,007—0,008	HCO_3^- ($n \cdot 10^{-4}$ — $n \cdot 10^{-3}$)	0,002—0,003	92,9—94,3	5,7—7,05
<i>Золоторудные</i>						
7,3—7,8	0,2—0,3	0,02—0,033	$Cl^- > n \cdot 10^{-3}$ HCO_3^- ($n \cdot 10^{-3}$ — $n \cdot 10^{-4}$)	$5 \cdot 10^{-4}$ — $1 \cdot 10^{-3}$	80,7—91,3	8,7—28,9

Таблица 19

Формы нахождения селена в минеральных водах района Рош-Позе

Источник	Σ , мкг/л	$Se^{4+} + Se^{6+}$	Se^{4+}	$Se^0 + Se^{4+}$	Se^{6+}
Сен-Савен	35,5	36	2,7	33	33
Сен-Киприен	40,5	40	3,2	36	36
Дю Геслен	40,5	41	4,0	37	37

2,6—3 и Eh + 0,5 и +0,7 В. Общая минерализация этих вод колеблется от 3 до 250 г/л. По мере удаления от рудных тел содержание селена в ореольных водах снижается и в периферийной части водных ореолов колчеданных месторождений колеблется от 8 до 12 мкг/л. В более глубоких щелочных водах, окаймляющих слабоокисляющиеся скрытые рудные тела, количество селена не превышает 30—50 мкг/л при фоне 0,5—1 мкг/л.

В табл. 20 приведены данные по поисковым грациям селена в подземных водах основных типов сульфидных месторождений. Несколько повышенный гидрохимический фон селена в грунтовых водах коры выветривания рудовмещающих пород в аридных районах Средней Азии объясняется более высоким средним содержанием селена в породах данного региона. Отмечается высокая контрастность ореолов рассеяния селена в кислых водах интенсивно окисляющихся медноколчеданных залежей. Значительно менее контрастные гидрохимические аномалии селена обнаружены в слабокислых и щелочных водах полиметаллических, золоторудных и ртутных месторождений. Несмотря на повышенное содержание селена в рудных минералах этих месторождений (галенит, висмутин, киноварь), контрастность его водных ореолов рассеяния в слабокислых и щелочных водах с Eh < 0,2 В в околорудной зоне колеблется от 20 до 30, а в периферической — от 3 до 5. Протяженность водных ореолов рассеяния в слабокислых и щелочных водах также сравнительно небольшая (до 150—200 м).

Таблица 20

Содержание селена в подземных водах рудных месторождений

Типы месторождений	Интенсивность окисления	Минерализация, г/л	pH	Фоновые содержания, мкг/л		Аномальные содержания, мкг/л	
				Поверхностные и «аллювиальные» воды	Грунтово-трещинные воды	Поверхностные и «аллювиальные» воды	Грунтово-трещинные воды
Медноколчеданные	Интенсивно окисляющиеся	3,0—250,0	2,6—4,0	0,5—1,0	3,5—6,0	10—100	50—300
	Слабоокисляющиеся	0,4—4,0	6,9—7,6	Не обн.	0,5—1,0	5—10	10—50
Полиметаллические	Окисляющиеся	0,2—4,0	6,0—7,0	То же	1,5—2,5	Не обн.	10—25
	Слабоокисляющиеся	0,2—5,0	7,1—9,0	»	1,0—2,0	То же	5—8
Молибденовые	Окисляющиеся	0,2—1,5	5,1—6,9	0,5—1,5	0,5—1,5	8—12	12—16
	Слабоокисляющиеся	0,8—1,5	7,1—7,5	Не обн.	0,5—1,0	Не обн.	3—5
Ртутные	Интенсивно окисляющиеся	5,1—7,3	2,7—6,3	То же	0,5—1,0	То же	5—8
Золоторудные Ртутно-сурьмяные	слабоокисляющиеся	0,5—7,5	7,1—7,6	»	0,5—1,0	»	2—3
	То же	0,8—5,0	7,3—7,7	»	2,0—3,0	»	10—20
	»	0,4—4,3	7,5—8,0	»	1,5—2,5	»	6—20

Самые низкие содержания селена были установлены в ореольных водах молибденовых месторождений, особенно погребенных под многолетнемерзлыми породами. Это объясняется, с одной стороны, тем, что рудные минералы этих

месторождений отличаются низкими содержаниями селена, а с другой, — слабым развитием здесь процессов сернокислотного разложения сульфидных минералов, содержащих селен.

Определение селена в углекислых водах различных рудных районов показало, что изменение газонасыщенности этих вод почти не влияет на содержание селена и его миграционные свойства. Максимальное количество селена в холодных углекислых водах Закарпатья не превышает 8 мкг/л. В термальных гидрокарбонатных натриевых водах Средней Азии также обнаружены повышенные (до 6 мкг/л) количества селена вне зоны влияния известных рудных месторождений, что можно объяснить хорошей растворимостью соединений селена со щелочными металлами (натрий, калий и др.) в термальных водах.

Анализы растворенных газов сероводородных вод серных месторождений Предкарпатья показали присутствие весьма значительных (0,2 мг/л) количеств селенистого водорода H_2Se^0 . Величина Eh этих вод изменяется от —0,05 до —0,1 В при общей концентрации свободного сероводорода 100—250 мг/л. В углеводородно-азотных трещинных водах с повышенной (до 15 г/л) концентрацией хлоридов натрия вне зоны сульфидной минерализации содержание селена не превышало 3—5 мкг/л.

На протяженность и контрастность водных ореолов рассеяния селена помимо рассмотренных природных факторов большое влияние оказывают процессы сорбции. В связи с этим значительный интерес представляют данные Н. А. Читаевой (1965) о распределении селена в минералах зоны окисления медноколчеданных месторождений Южного Урала. Сопоставление этих данных с результатами исследований водных ореолов рассеяния селена тех же месторождений показало, что формирование и протяженность водных ореолов рассеяния селена в зоне окисления медноколчеданных руд в значительной мере определяются особенностями ее палеогидрогеологического и палеогеохимического развития. На начальной стадии развития зоны окисления селен сорбировался наиболее активно из слабокислых ореольных вод ковеллиновыми и пиритовыми сыпучками. В последующую сульфатную (более кислую) стадию развития зоны окисления происходила менее интенсивная сорбция селена ярозитами, алунитами и гидроокислами железа, так как большая часть селена выносилась из зоны окисления кислыми водами вместе с другими тяжелыми металлами (медь, цинк, свинец, никель и др.) и восстанавливалась за пределами рудного поля до элементарного состояния.

Протяженность водных ореолов селена в настоящее время в сильнокислых водах окисляющихся медноколчеданных залежей достигает нескольких сотен метров, реже 2—3 км. На конечной стадии развития зоны окисления, характеризующейся образованием бурых железняков, селен, по данным Н. А. Читаевой, наиболее интенсивно осаждается в околорудной зоне гидроокислами железа. Процент соосаждения селена определяется его валентностью.

Лабораторные опыты показали, что четырехвалентный селен почти полностью сорбируется гидроокисью железа в широком диапазоне pH (3,5—9). Шестивалентный селен сорбируется гидроокисью железа наиболее интенсивно при pH 6. При дальнейшем увеличении pH раствора сорбция селена, мигрирующего в виде аниона сильной селеновой или селенистой кислот, несколько снижается вследствие изменения заряда поверхности гидроокиси железа в щелочной среде на отрицательный.

По величине коэффициента водной миграции, рассчитанной по формуле А. И. Перельмана: $K_x = \frac{m_x \cdot 100}{n_x \cdot a}$ (m_x — содержание элемента x в водах, г/л;

n_x — содержание элемента x в водоносных породах, %; a — величина минерального остатка воды, г/л), селен может быть отнесен к легкоподвижным мигрантам в зоне окисления сульфидных месторождений. В подземных водах, формирующихся ниже местных базисов эрозии, коэффициент водной миграции селена становится меньше единицы, что указывает на его малую миграционную способность в слабоокислительных и восстановительных условиях.

Таким образом, контрастность водных ореолов рассеяния селена, а следовательно, и его поисковое значение возрастают в зоне окисления сульфидных руд, поэтому наибольшее значение в качестве элемента-индикатора скрытого сульфидного оруденения он может иметь на стадии детальной оценки перспектив глубинных гидрохимических аномалий.

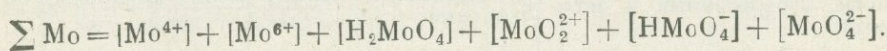
Молибден

Геохимические закономерности миграции молибдена в природных водах рудных районов и его основные физико-химические свойства рассмотрены в работах А. А. Бродского (1964), В. И. Виноградова (1957), Е. Е. Беляковой («Гидрохимический метод...», 1962), А. К. Лисицына (1975) и др. Особенности растворения минералов молибдена при разных температурах проанализированы С. С. Смирновым (1955), А. С. Михайловым (1964), Ф. К. Шипулиным и др. (1975).

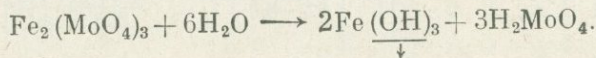
Среднее содержание молибдена в гидросфере $1 \cdot 10^{-7}$ вес.%. Радиус атома молибдена (1,4 Å) наиболее близок к радиусу вольфрама (1,41 Å), что и определяет их химическое родство не только в гипогенных, но и в гипергенных процессах.

Главными источниками обогащения молибденом подземных и поверхностных вод являются молибденит (MoS_2) и продукты его окисления — молибдаты ($\text{MoS}_2 \rightarrow \text{MoO}_2 \cdot \text{SO}_4 \rightarrow \text{H}_2\text{MoO}_4 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{MoO}_3 \cdot 7,5 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaMoO}_4 \rightarrow \text{Mo}_3\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Дополнительные источники молибдена присутствуют в сульфидных минералах в виде изоморфных примесей. Наиболее часто водные ореолы рассеяния молибдена сопутствуют медно-порфировым, полиметаллическим, кварц-вольфрамитовым, кварц-касситеритовым, молибденовым и медноколчеданным месторождениям.

Содержание растворимых окисных форм молибдена в молибденитах зависит главным образом от структуры руд и в меньшей степени от глубины их залегания. Крупночешуйчатые молибдениты в кварце богаче окисными формами, чем мелкочешуйчатые, поэтому выщелачивание молибдена из последних происходит менее интенсивно. Кислотные свойства слабосорбируемых анионов молибдена обуславливают активную миграцию его в виде комплексных соединений HMoO_4^- , H_2MoO_4 и MoO_4^{2-} . В щелочных ореольных водах молибденовых месторождений концентрация их достигает нескольких сотен миллиграммов в литре. В ультракислых водах ($\text{pH} < 2$) молибден сохраняется в небольших количествах в форме простых и комплексных катионов (Mo^{4+} , Mo^{5+} , MoO_2^+). Расчет форм нахождения молибдена в подземных водах производился по схеме



Более 60% молибдена мигрирует в виде металлоорганических соединений. Из сильнокислых вод с pH менее 3,5 молибден осаждается в виде ферримолибдита (рис. 19). Ферримолибдит подвергается гидролитическому разложению по схеме



Гидроокись железа при этом выпадает в осадок, а молибденовая кислота остается в растворе. Разложение ферримолибдита обуславливает длительное существование водных ореолов рассеяния молибдена, после того как первичные молибденовые минералы оказываются полностью разрушенными. Этот процесс

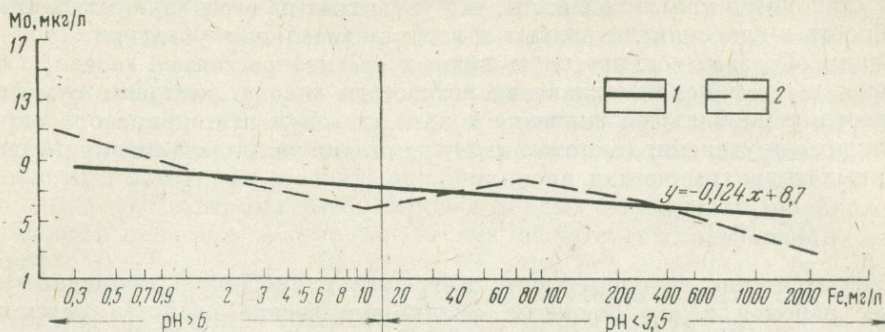


Рис. 19. Зависимость содержания молибдена от концентрации железа в подземных водах рудных районов

1 — прямая регрессии; 2 — линия, соединяющая групповые средние

Распределение молибдена в подземных водах рудных полей

Район исследований и его ландшафтные особенности	Типы вод	Температура воды, °С	СО ₂ , мг/л	
			свободная	агрессивная
Западное Забайкалье. Первомайское рудное поле (высокогорный, сильнорасчлененный, гумидный с островным развитием мерзлоты)	Грунтово-трещинные (в коре выветривания гранитов)	1,5—3,5	28—71	2,5—22,5
	Трещинно-жилые	2,5—5,0	22,5—54	2,5—40
Долон-Модонское рудное поле (среднегорный, гумидный с островным развитием мерзлоты)	Грунтово-трещинные	1—3,5	5—7,5	До 7
	«Делювиально-пролювиальные»	2,5—3,5	2—3,5	До 4
Восточное Забайкалье. Жирекенское рудное поле (среднегорный, гумидный с островным развитием мерзлоты, заболоченный и затаяженный)	Грунтово-трещинные	1,2—3,0	6—9	3—7
	«Элювиально-делювиальные»	3,7	6—36	3—27
Южный Урал. Теренсайское рудное поле (степной, слаборасчлененный, полуаридный)	Грунтово-трещинные (кора выветривания эффузивных пород)	7,0—9,0	19—22	Не обн.
	«Аллювиальные»	8—10	5—10	То же

ускоряется при быстром выносе H_2MoO_4 . В дальнейшем в результате гидролиза образуются более устойчивые молибденсодержащие гидроокислы железа. Наличие ферримолибдита указывает, таким образом, на современные процессы окисления, а гидроокислов железа — на более ранние. Такими же распространёнными осадителями молибдена являются кремнекислота и сульфиды меди. В околонейтральных водах (рН 5—7) растворимость кремнекислоты минимальна, а в полярных кислых и щелочных максимальна. Кремнемолибденовые комплексы разрушаются в присутствии сероводорода, и молибден осаждается в форме молибденита и других сульфидов. Его валентность при этом 4 и 6.

Отсутствие кислых ореольных вод на рудных полях этих месторождений обычно объясняется малым количеством легко окисляющихся сульфидов.

Между молибденом и сульфат-ионом наблюдается положительная связь в грунтовых водах аридных областей. В глубоких ореольных водах скрытых слабоокисляющихся сульфидных месторождений прямой зависимости между содержанием молибдена и сульфатами не наблюдается, несмотря на тенденцию роста концентрации молибдена по мере увеличения содержания сульфат-иона в водах отдельных месторождений.

Таблица 21

Преобладающие макроионы, мг экв-%	рН	Содержание молибдена, мкг/л			Коэффициент концентрации молибдена $Mo \cdot 10^3$ $K = \frac{M_{Mo}}{M_{Sr}}$ в водах		Средняя минерализация вод, мг ср./л
		максимальное	фоновое	среднеаномальное	фоновых	ореольных	
$Mo_{0,06}-0,400 \frac{HCO_3 65-88SO_4 16-23}{Ca 46-79Mg 15-30}$	5,1—7,0	17	2	8,5	8,5	36	0,235
$Mo_{0,25}-0,64 \frac{HCO_3 24-60SO_4 32-75}{Ca 44-77Mg 16-40}$	6,5—7,5	12	2	7	4,5	15,7	0,445
$Mo_{0,05}-0,310 \frac{HCO_3 41-86SO_4 13-51}{Ca 46-54Mg 35-46}$	5,9—7,5	15	1,5	7,5	8,4	41,6	0,180
$Mo_{0,04}-0,280 \frac{HCO_3 77SO_4 21}{Ca 54Mg 44}$	6,7—7,5	7	1	3,5	6,2	21,9	0,160
$Mo_{0,210}-0,450 \frac{HCO_3 25-64SO_4 35-54}{Ca 60-69Mg 21-26Na 11-32}$	7,1—7,6	700	3	375	45,4	1136	0,330
$Mo_{0,06}-0,120 \frac{HCO_3 12-34SO_4 52-80}{Ca 47-69Mg 23-33Na 11-44}$	5,0—7,4	140	2	77	27,3	233	0,330
$M_{1600}-2900 \frac{Cl 52-82SO_4 13-31}{Na 34-75Ca 11-37}$	6,5—8,0	30	4	15	1,8	6,6	2,250
$M_{900}-1900 \frac{Cl 46HCO_3 44}{Na 56Ca 25}$	6,8—7,2	7	2	3,5	1,4	2,5	1,400

Растворение молибденовых минералов и миграция молибдена в природных водах активизируются в заболоченных и затопленных районах, где условия обогащения природных вод органическим веществом наиболее благоприятны.

Водные ореолы молибдена формируются в широком диапазоне Eh (от +0,45 до -0,01 В) и температуры (25—250° С). Однако наибольшей контрастности они достигают при Eh от +0,18 до +0,4 В (рис. 20) и рН 7,5—9,5. Сравнительная характеристика фоновых и аномальных концентраций молибдена в водах

рудных районов с различными ландшафтными условиями приведена в табл. 21. Как следует из табл. 21, широкое развитие процессов вторичного соленакопления, сопровождающееся осаждением из вод карбонатных и сульфатных солей кальция, вызывает повышение фоновых значений молибдена до 6—10 мкг/л. В гумидных районах гидрохимический фон молибдена обычно не превышает 2—3 мкг/л.

Существенное влияние на контрастность водных ореолов рассеяния молибдена, как и всех других рудных компонентов, оказывают активность водообмена, концентрация в рудных телах и первичных ореолах. При замедленном водообмене содержание молибдена, как правило, возрастает (если не происходит интенсивного образования вторичных минералов). Повышение концентрации элемента в руде при благоприятных гидрогеохимических условиях вызывает увеличение содержания его и в ореольных водах.

Поведение молибдена в минеральных водах изучено слабо. Наиболее значительные ($n \cdot 10^2$ — $n \cdot 10^3$ мкг/л) содержания его установлены в углекислых водах. В гидросульфидно-сероводородных водах он присутствует в незначительных (до 3 мкг/л) количествах.

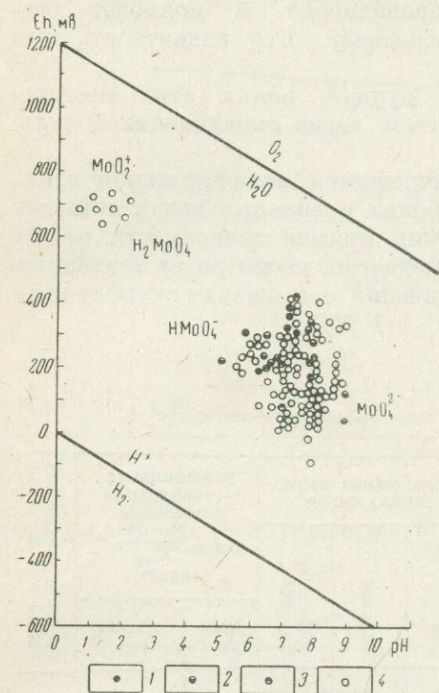


Рис. 20. Зависимость содержания (мкг/л) и состава форм миграции молибдена от рН—Еh в подземных водах

1 — более 50; 2 — от 10 до 50; 3 — от 5 до 10; 4 — менее 5

Из нейтральных и щелочных вод, обогащенных кальцием, молибден осаждается в виде повеллита ($\text{Ca}^{2+} + \text{MoO}_4^{2-} \rightarrow \text{CaMoO}_4$) и полимолибдатов ($\text{CaO} \times \text{ZMoO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и др.). Образование повеллита несколько снижает концентрацию молибдена в ореольных водах.

При переотложении гипергенных минералов гидрохимические аномалии могут смещаться по направлению движения подземных вод на несколько сотен метров от рудного тела.

Итак, рассмотрение закономерностей миграции молибдена в подземных водах позволяет сделать следующие выводы:

1) молибден является одним из активно мигрирующих рудных элементов в слабоминерализованных щелочных водах зоны гипергенеза вольфрамовых, медноколчеданных, молибденовых и полиметаллических месторождений;

2) растворение молибденовых минералов при мономинеральном составе руд носит в основном биохимический характер. При полисульфидном составе руд растворение молибденсодержащих минералов обусловлено в основном электрохимическими процессами;

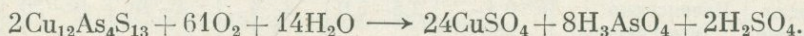
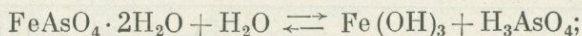
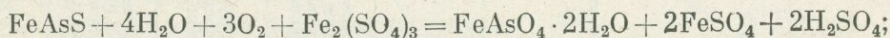
3) в водах гумидных областей молибден мигрирует на более далекие расстояния от рудных тел (преимущественно в виде металлоорганических комплексов), чем в водах аридных районов, где миграция его ограничивается образованием карбонатных кор выветривания;

4) высокая подвижность молибдена в различных геохимических обстановках свидетельствует о возможности его использования в качестве основного поискового компонента на погребенные молибденовые и вольфрамовые месторождения и дополнительного элемента-индикатора слабоокисляющихся сульфидных месторождений (медноколчеданные, полиметаллические и др.).

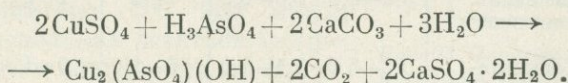
Мышьяк

Мышьяковые минералы, являющиеся основными источниками мышьяка в подземных водах, распространены в широком температурном интервале и легко разлагаются в зоне гипергенеза, образуя вторичные минералы. Например, в результате окисления арсенопирита, лёллингита, реальгара и аурипигмента образуются железные охры со скородитом, арсенолитом и другими гипергенными мышьяковыми минералами.

Процесс окисления и разложения мышьяковых минералов в зоне гипергенеза рудных месторождений особенно активно протекает при воздействии на них кислых сульфатных вод с $\text{pH} < 4$, содержащих свободную серную кислоту и сернокислое железо, по схеме



При дальнейшем взаимодействии медно-мышьяковистых вод с карбонатными породами образуются вторичные медьсодержащие минералы по схеме



В процессе их растворения мышьяк выносится ореольными водами из зоны окисления сульфидных месторождений преимущественно в виде анионов мышьяковой и мышьяковистой кислот (H_2AsO_4^- и H_2AsO_3^-).

При расчете форм нахождения мышьяка по вышеуказанным схемам учитывались следующие недиссоциированные и диссоциированные соединения его в различных типах подземных вод:

$$\sum \text{As} = [\text{H}_3\text{AsO}_4] + [\text{H}_2\text{AsO}_4^-] + [\text{HAsO}_4^{2-}] + \\ + [\text{AsO}_4^{3-}] + [\text{H}_3\text{AsO}_3] + [\text{H}_2\text{AsO}_3^-] + [\text{HAsO}_3^{2-}] + [\text{AsO}_3^{3-}]^{**}$$

В результате было установлено, что в кислых сульфатных ореольных водах сульфидных месторождений, имеющих $\text{Eh} > 0,5 \text{ В}$, он находится в основном в виде недиссоциированных молекул мышьяковой и мышьяковистой кислот.

При этом по мере роста кислотности вод и увеличения Eh доля мышьяковой кислоты (H_3AsO_4) и ее аниона ($H_2AsO_4^-$) возрастает по отношению к анионам и молекулам мышьяковистой кислоты. В околонеutralных водах с $Eh < 0,2$ В преобладают мышьяковистая кислота и ее анионы. В щелочных водах с $pH > 7,5$ восстановительной обстановки ($Eh < 0,15$ В) большая часть мышьяка находится в виде гидроарсенатных анионов ($HAsO_4^{2-}$). Наиболее широко распространен во всех типах природных вод дигидроарсенатный анион ($H_2AsO_4^-$), образующий наиболее растворимые арсенатные соли в углекислых и сернокислых водах.

В. В. Аверьев (1960) установил в углекислых водах арсин, доказав возможность переноса мышьяка частично в газообразной форме.

В водных ореолах рассеяния окисляющихся медноколчеданных месторождений мышьяк присутствует в наиболее повышенных концентрациях, достигающих нескольких десятых миллиграммов в литре. В ореольных водах других типов месторождений он может отсутствовать или содержаться в очень небольших количествах (несколько микрограммов в литре). Наиболее благоприятные условия для миграции и накопления мышьяка в подземных и поверх-

Таблица 22

Распределение мышьяка в подземных водах рудных полей

Типы месторождений	Интенсивность окисления	Минерализация, г/л	pH	Фоновые содержания, мкг/л		Аномальные содержания, мкг/л	
				Поверхностные и «аллювиальные» воды	Грунтовотрещинные воды	Поверхностные и «аллювиальные» воды	Грунтовотрещинные воды
Медноколчеданные (Южный Урал)	Интенсивно окисляющиеся	0,1—250,0	2,5—5,0	2—4	4—10	10—20	100—400 000
То же	Слабоокисляющиеся	0,4—4,0	6,9—7,6	2—4	2—4	5—10	5—200
Полиметаллические (Рудный Алтай)	Интенсивно окисляющиеся	0,2—4,0	3,0—6,5	1—2	1—2	Не обн.	4—12
То же	Слабоокисляющиеся	0,2—5,0	7,1—9,0	0—1	0—1	2—3	3—4
Молибденовые (Западное Забайкалье)	Интенсивно окисляющиеся	0,2—1,5	5,1—6,9	5—10	10—15	15—20	20—60
То же	Слабоокисляющиеся	0,8—1,5	7,2—7,5	2—3	3—4	4—5	5—6
Вольфрамовые (Западное Забайкалье)	»	0,2—1,5	5,9—7,5	Не обн.	1—2	Не обн.	3—6
Ртутные (Закарпатье)	Интенсивно окисляющиеся	5,1—7,3	2,7—6,3	1—2	2—3	3—12	5—200
То же	Слабоокисляющиеся	0,5—7,5	7,1—7,6	1—2	2—3	3—6	4—50
Золоторудные (Восточное Забайкалье)	То же	0,5—5,3	6,5—7,2	15—18	20—25	20—50	40—800

ностных водах создаются в зоне окисления медноколчеданных месторождений, приуроченных к химически слабоактивным силикатным породам, не сопровождающимся значительными примесями свинцовых минералов, которые, по данным С. С. Смирнова (1955), связывают мышьяковую кислоту и ее анионы в труднорастворимые арсенаты свинца (миметазит $Pb_3[AsO_4]_3Cl$ и др.). Вероятно, по этой причине водные ореолы рассеяния мышьяка в грунтово-трещинных водах свинцово-цинковых месторождений Алтая имеют весьма ограниченную (несколько десятков метров) протяженность и слабую контрастность. Содержание мышьяка в слабокислых сульфатно-гидрокарбонатных (рН 6—6,7) водах этих месторождений не превышает нескольких микрограммов в литре. По расчетным данным, он мигрирует в них преимущественно в виде $HAsO_4^{2-}$ и H_3AsO_3 . В сильноокислых сульфатных водах с рН менее 3,5 и Eh более 0,8 В в водах зоны окисления медноколчеданных месторождений (Гайское и др.) содержатся максимальные количества мышьяка (табл. 22). Экспериментальные исследования его форм нахождения в ультракислых рудничных водах с рН 1,5 показали преобладание $H_2AsO_4^0$ (376 мг/л) и $H_3AsO_4^0$ (167 мг/л). Общая минерализация этих сульфатно-алюминиево-железисто-мышьяковых вод — 250—260 г/л.

Соли мышьяковой кислоты со щелочными металлами хорошо растворимы в щелочных водах, и поэтому ореолы рассеяния мышьяка образуются также в глубоких щелочных водах слабоокисляющихся погребенных месторождений. В околорудной зоне аномальные количества его достигают 100—200 мкг/л, снижаясь до нескольких десятков микрограммов в литре в периферийных частях водных ореолов рассеяния.

Размеры ореолов рассеяния мышьяка в аллювиальных и поверхностных водах при значительных концентрациях его в рудах, как правило, превышают размеры водных потоков рассеяния меди, свинца, цинка и других металлов. Если же концентрация мышьяка в рудных залежах и его первичных ореолах небольшая, то и размеры его ореолов рассеяния в водах небольшие. Ореольные воды не выходящих на поверхность молибденовых штоковерковых месторождений в районах развития островной мерзлоты содержат мышьяка до нескольких десятков, а погребенных золоторудных месторождений — до нескольких сотен микрограммов в литре. Вне зоны влияния рудных тел содержание его в водах может несколько возрастать при увеличении общей минерализации и агрессивности вод. Наиболее отчетливо эта зависимость проявляется в углекислых

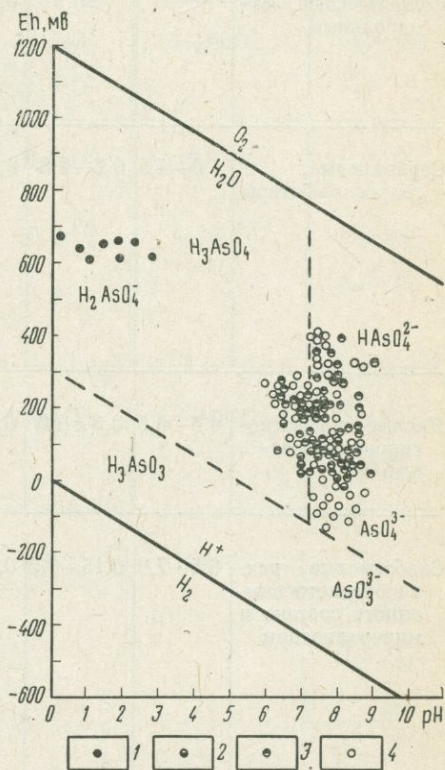


Рис. 21. Зависимость содержания (мкг/л) и состава форм миграции мышьяка от рН—Eh в подземных водах рудных районов

1 — более 100; 2 — 50—100; 3 — 5—50; 4 — менее 5 м

Основные неорганические формы нахождения рудных элементов в подземных

Типы вод	pH	Eh, В	Ионная сила	Основ-ные лиган-ды	Cu	Zn	Pb
<i>Сильноокислительная</i>							
Солянокислые, фу-марольные	<1	>0,9	0,05—0,2	Cl ⁻	CuCl ⁺ Cu ²⁺ CuCl ₂ ⁰	ZnCl ⁺ Zn ²⁺ ZnCl ₂ ⁰	PbCl ⁺ PbCl ₂ ⁰ Pb ²⁺
Сернокислые, гидросульфаты	1,0—4,5	0,6—0,8	0,01—0,4	SO ₄ ²⁻ S ₂ O ₃ ²⁻ F ⁻	Cu ²⁺ CuSO ₄ ⁰ CuHSO ₄ ⁺ Cu(S ₂ O ₃) ₂ ²⁻ CuF ⁺ (?)	Zn ²⁺ ZnSO ₄ ⁰ ZnHSO ₄ ⁺ ZnS ₂ O ₃ ⁰ ZnF ⁺	Pb ²⁺ PbSO ₄ ⁰ Pb(SO ₄) ₂ ²⁻ Pb(S ₂ O ₃) ₂ ²⁻ PbF ⁺
<i>Слабоокислительная</i>							
Кислые сульфатно-гидрокарбонат-ные	4,5—6,5	0,3—0,6	0,02—0,2	SO ₄ ²⁻ HCO ₃ ⁻	CuSO ₄ ⁰ CuHCO ₃ ⁺	ZnSO ₄ ⁰ ZnHCO ₃ ⁺	Pb(SO ₄) ₂ ²⁻ PbHCO ₃ ⁺
<i>Слабовосстановительная</i>							
Слабокислые раз-нообразного ани-онного состава и минерализации	6,5—7,0	0,15—0,3	0,04—0,3	HCO ₃ ⁻ SO ₄ ²⁻ Cl ⁻ Br ⁻ ; I ⁻	CuHCO ₃ ⁺ CuSO ₄ ⁰ CuCl ⁺ CuBr ⁺ CuCl ₂ ⁰	ZnHCO ₃ ⁺ ZnSO ₄ ⁰ ZnCl ⁺ ZnCl ₂ ⁰	PbHCO ₃ ⁺ PbSO ₄ ⁰ PbCl ⁺ PbCl ₂ ⁰
Щелочные карбо-натные	7,6—9,5	0,0—0,15	0,05—0,2	HCO ₃ ⁻ CO ₃ ²⁻ OH ⁻	Cu(CO ₃) ₂ ²⁺ Cu(OH) ⁺ CuHCO ₃ ⁺	ZnCO ₃ ⁰ ZnOH ⁺ Zn(OH) ₃ ⁻ ZnHCO ₃ ⁺	PbCO ₃ ⁰ Pb(CO ₃) ₂ ²⁻ PbOH ⁺ PbHCO ₃ ⁺
<i>Восстановительная (серо)</i>							
Сероводородные и гидросульфид-ные, сульфатного и хлоридного ти-пов	5,5—8,5	<0	0,1—0,5	SO ₄ ²⁻ Cl ⁻ HS ⁻ S ₂ O ₃	Cu(HS) ₂ ⁰ Cu(S ₂ O ₃) ₂ ²⁻ Cu ⁺ CuCl ₂ ⁰	Zn(HS) ₂ ⁰ ZnS ₂ O ₃ ⁰ ZnCl ₂ ⁰	Pb(HS) ₂ ⁰ Pb(S ₂ O ₃) ₂ ²⁻ PbCl ₂ ⁰

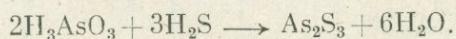
Примечание. Процентное содержание форм по каждому типу вод уменьшается сверху вниз.

водах

Cd	Hg	Au	Ge	Se	Mo	As
<i>обстановка</i>						
CdCl ⁺ CdCl ₂ ⁰ Cd ²⁺ (?)	HgCl ₃ ⁻ HgCl ₄ ²⁻ HgI ⁺	AuCl ₂ ⁻ AuCl ₄ ⁻	Ge ⁴⁺ H ₂ GeO ₃ ⁰	Se ⁴⁺ H ₂ SeO ₃ ⁰ H ₂ SeO ₄ ⁰	Mo ⁶⁺ ? H ₂ MoO ₄ ⁰	H ₂ AsO ₄ ⁰ As ⁵⁺ (?)
Cd ²⁺ CdSO ₄ ⁰ Cd(S ₂ O ₃) ₂ ²⁻ CdI ⁺	HgCl ⁺ HgS ₂ O ₃ ⁰ HgSO ₄ ⁰ HgI ⁺	Au ⁰	H ₂ GeO ₃ ⁰ Ge ⁴⁺	H ₂ SeO ₃ ⁰ H ₂ SeO ₄ ⁰	MoO(HSO ₄) ₄ ²⁻ H ₂ MoO ₄ ⁰	H ₃ AsO ₄ ⁰ H ₂ AsO ₄ ⁻ As ⁵⁺ (?)
<i>обстановка</i>						
CdSO ₄ ⁰ CdHCO ₃ ⁺	HgCl ⁺ HgSO ₄ ⁰	Au ⁰	H ₂ GeO ₃ ⁰ HGeO ₃ ⁻	HSeO ₃ ⁻	HMoO ₄ ⁻	H ₂ AsO ₄ ⁰ H ₃ AsO ₃ ⁰
<i>(бескислородная) обстановка</i>						
CdHCO ₃ ⁺ CdSO ₄ ⁰ CdCl ⁺ CdCl ₂ ⁰	HgCl ⁺ HgBr ⁺ HgI ⁺ HgCl ₂ ⁰	Au ⁰	H ₂ GeO ₃ ⁰	HSeO ₃ ⁻	HMoO ₄ ⁻	H ₂ HAsO ₄ ⁻ H ₃ AsO ₃ ⁰
CdCO ₃ ⁰ CdOH ⁺ Cd(OH) ₂ ⁰ CdHCO ₃ ⁺	HgOH ⁺ HgCl ⁺ HgBr ⁺ HgI ⁺	Au ⁰	HGeO ₃ ⁻ H ₂ GeO ₃ ⁺ GeO ₃ ²⁻	HSeO ₃ ⁻ HSeO ₄ ²⁻ SeO ₄ ²⁻	MoO ₄ ²⁻ HMoO ₄ ⁻	HAsO ₄ ²⁻ AsO ₄ ³⁻
<i>водородная обстановка</i>						
Cd(HS) ₂ ⁰ Cd(S ₂ O ₃) ₂ ²⁻ CdCl ₂ ⁰	Hg(HS) ₂ ⁰ Hg(HS) ₃ ⁻ Hg(S ₂ O ₃) ₂ ²⁻	Au ⁰	H ₂ GeO ₃ ⁰ HGeO ₃ ⁻	SeO ₃ ²⁻ HSe ⁰	Mo ⁴⁺ (?) HMoO ₄ ⁻ MoO ₄ ²⁻	As ³⁺ (?) H ₃ AsO ₃ ⁰ HAsO ₄ ²⁻

водах. Растворимость мышьяковистых соединений увеличивается при повышении в растворе содержания свободной углекислоты. Мышьяковистая кислота является весьма слабодиссоциирующим соединением ($K = 5,7 \cdot 10^{-10}$) в углекислых водах, имеющих, как правило, невысокий окислительно-восстановительный потенциал (от +48 до -250 мВ), и находится преимущественно в недиссоциированном виде (H_3AsO_3). Несмотря на пониженные значения окислительно-восстановительного потенциала, концентрация мышьяка в глубоких углекислых водах может достигать в зоне влияния рудных тел нескольких десятков миллиграммов в литре. В качестве примера можно привести данные по содержанию мышьяка в углекислых водах Закарпатья (с. Квасы), вскрытых скважинами в меловых туфогенных песчаниках и аргиллитах. Минерализация этих хлоридных натриевых вод 30 г/л, рН 7,8, Eh — 35 мВ, суммарное содержание H_3AsO_3 90 мг/л.

В трещинках пород установлено значительное количество включений реальгара и аурипигмента. Они образуются в очагах разгрузки мышьяковистых вод в результате дегазации углекислоты в приповерхностной зоне и реакции с небольшим количеством сероводорода по схеме



В щелочных водах мышьяк находится в основном в виде AsO_4^{2-} и AsO_3^{2-} .

Из диаграммы, иллюстрирующей изменение содержания мышьяка в природных водах (рис. 21), можно сделать вывод, что высокие концентрации его могут встречаться в широком диапазоне величин Eh и рН. Например, аномальные концентрации мышьяка (более 100 мкг/л) встречаются как в сильноокислых водах с рН < 4, так и в щелочных с рН > 7,5 при соответствующих изменениях Eh (от +0,6 до -0,1 В).

Способность мышьяка хорошо мигрировать в различных геохимических условиях, особенно в восстановительных, позволяет отнести его к группе основных элементов-индикаторов скрытого оруденения. Образование контрастных водных ореолов рассеяния мышьяка (до 40—50) вокруг погребенных слабоокисляющихся ртутных, молибденовых и золоторудных месторождений значительно расширяет его поисковое значение для различных типов рудных месторождений.

Выводы

1. Наиболее распространенными формами миграции рудных компонентов в подземных водах являются комплексные соединения. Состав и концентрация их зависят главным образом от величины рН и участвующих в комплексообразовании лигандов. Формы миграции металлов, имеющих переменную валентность, определяются также величиной окислительно-восстановительного потенциала среды миграции (табл. 23).

2. Разделение химических элементов на катионогенные и анионогенные носит весьма условный характер, так как в зависимости от конкретных окислительно-восстановительных условий и состава лигандов любой химический элемент может мигрировать в виде свободных и комплексных нейтральных, положительно или отрицательно заряженных ионов. Содержание свободных ионов при этом уменьшается с ростом концентрации комплексообразующих лигандов.

3. Концентрация основных лигандов (Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , CO_3^{2-} , OH^- , HS^- , F^- , Br^- , I^- , HSO_4^- , PO_4^{3-} , S^{2-} , O^{2-} , SiO_3^{2-} и др.) всегда значительно выше содер-

жаний рудных компонентов в подземных водах. За исключением редко встречающихся условий переноса в сильнощелочных карбонатных средах комплексобразование между макрокомпонентами не оказывает существенного влияния на формы водной миграции металлов.

4. Состав преобладающих форм миграции металлов характеризуется константами их устойчивости в конкретных геохимических условиях и может не соответствовать количественному соотношению лигандов. Например, ртуть образует наиболее устойчивые комплексные соединения с галоидами даже при незначительных (менее 1 мг/л) содержаниях последних.

5. По направленности изменения форм миграции элементов-индикаторов сульфидных руд с ростом концентрации водородных ионов они могут быть разделены на две группы. Первая группа (медь, цинк, свинец, никель, ртуть, кадмий и др.) характеризуется преобладанием простых и комплексных катионов в сильноокислых ореольных водах и анионов — в сильнощелочных. Вторая группа (германий, селен, мышьяк, сурьма, висмут, олово, молибден и др.) почти во всех типах природных вод в окислительной и слабвосстановительной обстановках мигрирует преимущественно в виде комплексных анионов и кислот (рис. 22).

6. При расчетах форм миграции рудных компонентов в подземных водах необходимо учитывать ступенчатое комплексобразование и влияние изменений ионной силы воды.

Это позволяет определить характер перераспределения миграционных форм в зависимости от изменения концентраций металлов и комплексобразующих лигандов. Колебания содержаний рудных компонентов в пределах одного порядка при стабильной концентрации лигандов почти не влияют на соотношение их миграционных форм.

7. Знание форм миграции рудных элементов дает возможность устанавливать причины изменения контрастности и протяженности гидрохимических аномалий исходя из состава лигандов и основных геохимических показателей (рН, Eh и др.) среды миграции.

8. Наибольшей подвижностью отличаются элементы с переменной валентностью при значениях Eh от +0,9 до -0,4 В и рН 0,5—10 подземных вод,

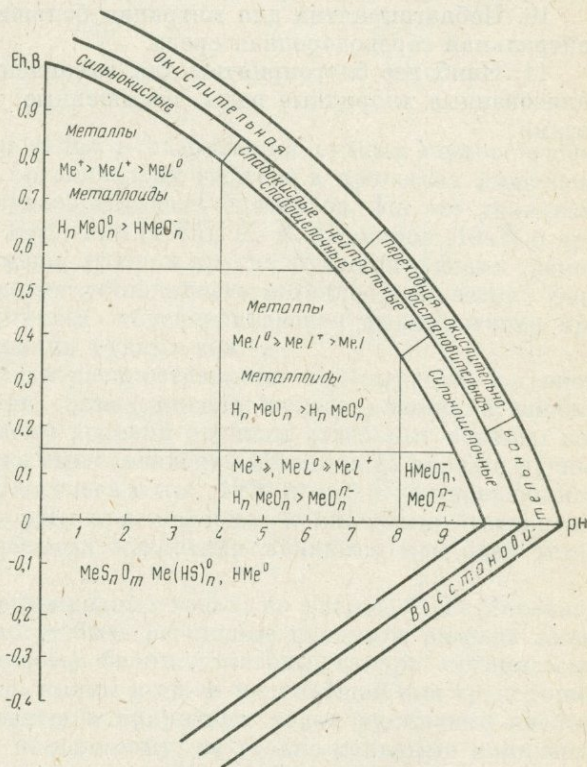


Рис. 22. Эволюция состава форм водной миграции рудных элементов в зависимости от рН—Eh

способные мигрировать из одной геохимической обстановки в другую без резкой потери исходных концентраций.

9. Для каждой геохимической среды характерен свой ряд подвижности элементов:

а) в сильноокислой азотно-кислородной сульфатной среде наиболее подвижны элементы, образующие наиболее растворимые сульфатные комплексы;

б) в щелочной углекислой карбонатной среде наиболее подвижны элементы, мигрирующие в виде свободных и комплексных анионов.

10. Неблагоприятна для миграции большинства рудных элементов около-нейтральная сероводородная среда.

11. Наиболее благоприятны для накопления большинства металлов минерализованные хлоридные воды, насыщенные углекислыми и углеводородным газами.

Глава III

РОЛЬ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ В ПРОЦЕССАХ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ И ПЕРЕНОСА РУДООБРАЗУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ

Познание процессов формирования и разрушения рудных месторождений невозможно без изучения роли органических веществ в процессах выщелачивания, переноса и осаждения рудообразующих элементов. На это указывали А. М. Овчинников (1970), А. А. Бродский (1964), А. И. Германов (1947) и другие исследователи. На примере меди, урана и других рудообразующих элементов была впервые доказана высокая устойчивость металлоорганических форм в подземных водах зоны гипергенеза, обуславливающая формирование протяженных водных ореолов рассеяния рудных тел.

Влияние органических веществ распространяется на миграцию широкого комплекса рудных элементов (цинк, свинец, никель, железо, алюминий, ниобий, титан, рений и др.). К настоящему времени изучены отдельные аспекты воздействия органических веществ на выщелачивание металлов из пород и рудных минералов (Бондаренко, 1972; Пантелеев и др., 1970 и др.) и установлены наиболее оптимальные диапазоны рН, при которых комплексные соединения некоторых металлов с органическими кислотами являются наиболее устойчивыми.

Органическими лигандами в природных водах, по мнению С. Г. Мелькановицкой и В. М. Швеца (1974), могут быть различные продукты распада живой органической материи: аминокислоты, белки, углеводы, сахара, органические кислоты, фенольные производные, амины и др. В дальнейшем они трансформируются в широко распространенные в природных водах гуминовые кислоты и фульвокислоты, являющиеся, по-видимому, не только сильными комплексообразователями, но и сорбентами металлов.

Мы располагаем лишь приближенной методикой оценки баланса органических и неорганических соединений в природных водах. Интересные исследования в этом направлении в поверхностных водах проведены А. Д. Семеновым, В. Г. Залетовым и И. М. Семеновой (1969). С помощью метода электронного парамагнитного резонанса ими были определены константы устойчивости меди с фульвокислотами и аминокислотами и сделаны соответствующие термодинамические расчеты форм ее переноса в поверхностных водах на примере р. Орши. Органические и неорганические лиганды находятся в этих водах преимущественно в свободном состоянии. Примерно на 61% связаны лишь дикарбоновые кислоты.

На основании экспериментальных и расчетных данных эти авторы пришли к выводу о миграции кальция и магния в нейтральных поверхностных водах преимущественно в свободном состоянии, а меди, цинка, никеля и кобальта — в комплексном. Степень закомплексованности металлов с органическими лигандами неодинакова и зависит от состава как лигандов, так и комплексующихся катионов. По расчетам В. Г. Залетова, до 99% меди связано с аминокислотами

(Cu(Am)₂). При этом не были учтены многие другие органические соединения, распространенные в природных водах: фенолы, уксусная кислота, различные высокомолекулярные соединения. Однако известно, что изменение концентраций и состава органических лигандов влечет за собой соответствующее изменение состава и концентраций металлоорганических комплексов.

В подземных водах также присутствуют сложные органические соединения, потенциально способные образовывать устойчивые комплексы с рудными элементами. Ими являются аминокислоты, фенолы, гумусовые вещества, углеводороды. Наиболее вероятны ковалентные внутрикомплексные соединения ртути, меди, свинца, олова, цинка и других металлов с аминоксиполигарибонными и фульвокислотами.

Сложность химического состава неорганических веществ подземных вод и неполнота сведений о константах нестойкости органических соединений весьма затрудняют изучение миграционных металлоорганических форм. Обычно выяснение роли органических веществ в процессах переноса металлов в подземных водах начинается с расчета доли содержания органической и неорганической составляющих (Бугельский, 1963; Крайнов, 1973; Голева, 1968 и др.) различными методами разрушения органических веществ и определения таким образом их приближенного баланса.

Более строгими являются методы деструкции органических веществ с помощью ультрафиолетового облучения и фотохимического анализа благодаря тому, что в природный раствор не вводятся чуждые реагенты.

Для разделения коллоидной и истинно растворенных органических форм наиболее перспективен метод гель-фильтрации. При выяснении наличия органических соединений металлов обычно применяется метод экстракции в сочетании с электрофорезом и электронной микроскопией.

Органические вещества участвуют в разложении рудной минерализации, процессах переноса и осаждения рудных компонентов в широком диапазоне температур и давлений. Поэтому сопоставление состава органических веществ и характера их связи с металлами в подземных водах районов, различающихся по геологическому строению, геотермическому режиму и интенсивности биохимических процессов, представляет большой интерес. Знание роли этих процессов в преобразовании состава органических веществ позволяет выявлять особенности комплексообразования рудных компонентов с определенными группами и классами органических соединений в разнообразных геохимических обстановках.

С целью выяснения особенности растворения рудных минералов под влиянием органических кислот различными исследователями были проведены эксперименты в лабораторных и полевых условиях (Манская, Дроздова, 1964 и др.).

И. М. Бремнер (Bremner, 1946) на основании лабораторных исследований пришел к выводу о возможности образования комплексных соединений гуминовых кислот с медью. Позднее установили возможность образования координационных комплексов меди также и с другими органическими кислотами (фульвокислоты, аминокислоты и др.).

Экспериментально доказана более сильная комплексообразующая способность у фульвокислот, чем у гуминовых кислот. По мнению Т. В. Дроздовой и М. П. Емельяновой (1960), комплексообразующая способность последних определяется в основном карбоксильными группами.

Таким образом, научный интерес к вопросам влияния органических веществ на рудообразование и поведение металлов в различных геохимических

средах с каждым годом возрастает и тем не менее механизм их воздействия, особенно на перенос и осаждение металлов, изучен еще очень слабо. Поэтому при исследованиях геохимии рудообразующих элементов в различных типах подземных вод нами проводились полевые и лабораторные эксперименты с целью выяснения:

- 1) состава органических кислот, растворенных в подземных водах;
- 2) характера связи рудообразующих элементов с органическими веществами в подземных водах;
- 3) влияния органических кислот на процессы выщелачивания рудных минералов.

СОСТАВ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ ПОДЗЕМНЫХ ВОД

Для изучения состава органических веществ в подземных водах обычно применяются капиллярно-люминесцентный анализ и метод тонкослойной хроматографии.

Первый метод основан на экстракции органических веществ из воды различными растворителями и последующей оценке этих веществ по цветам их люминесценции в ультрафиолетовом свете, второй — на хроматографическом разделении смеси веществ на пластинках с тонким слоем адсорбента. Метод тонкослойной хроматографии позволяет выделить и изучить с помощью различных растворителей различные группы веществ, низкие концентрации которых не фиксируются капиллярно-люминесцентным методом.

Общее содержание органических веществ в водах оценивается по количеству растворенного органического углерода. Углерод летучих органических веществ определяется методом сожжения в парах воды, а углерод нелетучих органических веществ — сожжением в сухой пробе. Для проведения качественной оценки органических веществ углерод летучих оснований анализируется путем сожжения специально подготовленной сухой пробы их солей. Сумма растворимых в воде в свободном состоянии органических кислот определяется прямым методом непосредственно в пробе воды.

В табл. 24 в обобщенном виде приведены результаты анализов люминесцирующей части органических веществ в подземных водах различных рудных районов Забайкалья, Предкарпатья и Дальнего Востока. Как следует из табл. 24, люминесцирующая часть органического вещества, растворенного в водах, представлена различными смолами (кислые, нейтральные, спиртовые), нейтральными битумами и гумусовыми веществами.

Наиболее повышенные (40—60%) количества гумусовых веществ, препятствующих гидролизу металлов, обнаружены в поверхностных и грунтовых водах рыхлых надрудных отложений. Поэтому рудные компоненты в этих водах, вероятнее всего, образуют растворимые комплексные соединения с гуминовыми кислотами.

В более глубоких грунтово-трещинных и трещинно-жилльных водах рудо-вещающих пород гумусовые вещества не обнаружены. В них присутствуют нейтральные и кислые смолы битумного типа, составляющие до 76% общей люминесцирующей части органических веществ. Содержание нейтральных смол возрастает с глубиной в зоне замедленного водообмена.

Концентрация гидрофильных и гидрофобных масел в подземных водах рудных месторождений обычно колеблется от 0,1 до 0,9 мг/л. Максимальные количества масел характерны для ореольных вод рудных месторождений,

Сравнительная характеристика органических веществ в подземных водах

Типы вод	Температура, °С	рН	Минерализация, г/л	Преобладающие ионы, мг·экв-%	Содержание	
					Au	Cu
<i>Оганчин</i>						
Грунтово-трещинные ореольные	0—8	6,1—7,1	0,3—1,5	SO ₄ 69—87HCO ₃ 31—19 Ca56—87Mg40—15	0,15—0,35	16,24—50,0
Трещинно-жилльные углекислые ореольные	3,5—6,5	5,7—6,5	0,5—1,9	HCO ₃ 65—41SO ₄ 62—37 Ca82—60Mg34—14	0,10	20,0
	4,2—6	6,1—6,6	1,6—2,6	SO ₄ 51—91HCO ₃ 48—65 Ca72—82Mg13—21	0,05	Не обн.
<i>Балейский</i>						
Поверхностные ореольные	2,7	6,5—7,7	0,05—0,25	HCO ₃ 53—78SO ₄ 12—14 Ca56—66Mg15—41	0,05—0,2	2—5
Пластово-поровые ореольные	0,4—5	6,5—7,6	0,07—0,4	HCO ₃ 58—92SO ₄ 4—29 Ca48—62Mg21—46	0,05—0,25	2—10
Трещинные ореольные воды (кора выветривания рудовмещающих пород)	2—5,5	6,5—8,4	0,2—0,6	HCO ₃ 66—88SO ₄ 16—34 Na2—92Ca5—69Mg3—42	0,1—0,4	2—80
Трещинно-жилльные углекислые рудничные	3—6,5	6,1—7,4	0,9—12,1	HCO ₃ 83—99SO ₄ 14—15 Na42—57Mg59—88	0,15—0,4	3—10
<i>Жирекен</i>						
Грунтово-поровые ореольные	3—9	6,1—8,4	0,05—0,1	SO ₄ 25—63HCO ₃ 34—54 Na52—60Ca13—47	Не обн.	Не обн.
Трещинно-жилльные рудничные	4,7—5,5	7,6—8,2	1,2—4,2	SO ₄ 13—59Cl34—38 Na68—87Ca9—23	То же	2—140
Грунтово-поровые ореольные	6—10	6,5—7,2	0,4—2	SO ₄ 52—80HCO ₃ 2—34 Ca47—69Mg23—33	»	7—22
Грунтово-трещинные ореольные	5—8	2,7—3,1	5—7,2	SO ₄ 51—54HCO ₃ 23—35 Ca60—68Mg18—26	»	10—30
Трещинно-жилльные углекислые (рудничные)	10—18	6,2—6,4	4,3—6,1	HCO ₃ 72—80Cl15—20 Na81—89	»	15—100
<i>Трускавецкое полиметал</i>						
Грунтово-поровые ореольные	7—9	7,2—7,4	0,7—0,9	HCO ₃ 74—95 Ca52—60Mg32—38	Не обн.	1—7
Пластово-трещинные ореольные	6—10	7,1—7,6	0,8—1,5	HCO ₃ 62—76SO ₄ 18—22 Ca34—58Na30—38	То же	2—10
Трещинно-жилльные ореольные	10—24	7,2—7,8	1,2—5,0	HCO ₃ 51—68Cl32—48 Na52—69Ca30—48	»	5—30

рудных месторождений

рудных элементов, мкг/л			Содержание органических веществ, мг/л					
Zn	Pb	As	Сумма летучих органических веществ	Нейтральные смолы	Кислые смолы	Гумусовые вещества	Гидрофобные масла	Гидрофильные масла
<i>ский район</i>								
43,3—120,0	64,6—227,9	17,9—100,0	5—8	9—15	9—12	27—35	0,2—0,5	0,3—0,4
90	Не обн.	Не обн.	10—15	11—18	12—15	Не обн.	0,1—0,3	0,2—0,3
1818	47,1	То же	10—20	16—22	17—23	То же	0,1—0,2	0,1—0,6
<i>район</i>								
40—50	4—16	15—20	3—10	Не обн.	27—38	27—60	Не опр.	Не опр.
15—50	1—3	10—30	12—28	10—20	15—53	20—32	То же	То же
15—50	1—8	6—60	5—18	7—26	36—76	Не обн.	»	»
15—700	2—4	60—250	10—30	Не обн.	50—65	То же	»	»
<i>ский район</i>								
10—40	Не обн.	8—100	15—25	7—28	7—14	23—62	Не опр.	Не опр.
5—25	—	2—500	10—20	10—20	4—22	Не обн.	То же	То же
50—100	7—10	6—12	8—25	Не обн.	25—36	28—40	0,2—0,3	0,4—0,5
250—1000	25—140	7—200	12—30	5—10	14—51	20—250	0,1—0,2	0,3—0,5
—	10—15	8—60	5—28	12—15	48—55	Не обн.	0,1—0,15	0,2—0,6
<i>лическое месторождение</i>								
7—40	0,1—4	Не обн.	9—32	0,1—0,2	5—13	21—34	0,1—0,3	0,6—0,8
6—100	0,2—30	То же	6—54	0,1—0,3	6—17	Не обн.	0,1—0,3	0,4—0,7
4—800	0,1—10	5—70	10—120	0,1—0,4	9—20	То же	0,2—0,4	0,6—0,9

приуроченных к неогеновым осадочным битуминозным образованиям (Трускавецкое и др.). Нефтегазоносность этих рудных районов является главной причиной высокого содержания в ореольных водах органического углерода летучих нейтральных веществ. Пространственное совмещение рудных и нефтяных месторождений здесь можно рассматривать в качестве показателя их парагенетической связи (Германов и др., 1975). Судя по составу преобладающих классов органических веществ, растворенных в подземных водах нефтегазоносных районов, рудные компоненты должны образовывать в них комплексные соединения преимущественно с органическими веществами битумного ряда, разрушающимися при экстракции неполярными органическими растворителями (хлороформ и др.).

Органические вещества, растворенные в природных водах, характеризуются весьма разнообразным составом, изменяющимся под влиянием многих факторов: жизнедеятельности микроорганизмов, изменений температуры, рН, Eh подземных вод и других геохимических факторов. Чтобы определить их влияние на процессы разрушения рудных минералов и рассеяние рудных компонентов в подземных водах, необходимо знать характер проявления каждого из этих факторов в конкретных условиях.

Особенно большой интерес представляет изучение связи органических веществ в подземных водах районов молодого и современного вулканизма с рудными элементами в гидротермальных условиях.

Исследования, проведенные автором на Камчатке совместно с Е. Л. Быковой и И. Н. Воробьевой (1968), позволили сделать предположение о миграции меди, цинка, золота и других металлов в термальных водах сульфатно-хлоридного типа в виде весьма устойчивых даже при высоких температурах (100—200° С) комплексов с органическими веществами.

Главными объектами исследований являлись месторождения азотных термальных вод, и углекислых вод Камчатки (табл. 25). Для сравнения были опробованы и холодные грунтовые воды в очагах разгрузки глубоких гидротерм.

Районы исследований характеризуются широким развитием горных складчато-глыбовых сооружений с относительными превышениями до 1800 м, сложенных туфогенно-осадочными, эффузивно-пирокластическими и интрузивными образованиями мелового, палеогенового, неогенового и четвертичного возрастов.

Питание глубоких подземных, в том числе и термальных вод осуществляется путем инфильтрации атмосферных осадков, а также притока поверхностных грунтово-поровых и грунтово-трещинных вод из сопредельных горных массивов. Минерализация холодных грунтово-поровых вод не превышает обычно 0,3 г/л, а более глубоких трещинных вод — 2 г/л. При смешении холодных и термальных вод образуются промежуточные субтермальные (10—25° С) слабоминерализованные типы вод (0,3—1 г/л). Открытые очаги разгрузки подземных вод располагаются на различных абсолютных отметках рельефа и в различных гидрогеологических условиях.

Паратунский район отличается наличием многочисленных выходов на поверхность термальных вод, приуроченных к олигоцен-нижнемиоценовым эффузивно-туфогенно-осадочным образованиям. Водовмещающие породы здесь сложены конгломератами, гравелитами, туфогенными песчаниками, алевролитами, аргиллитами, туфами, андезитами. В долинах рек Паратунка и Карымшина породы прорваны слабопроницаемыми миоценовыми интрузиями гранодиоритового, кварц-диоритового и диорит-порфиритового составов.

В верхней части склонов долин по тектоническим нарушениям наблюдаются многочисленные очаги разгрузки холодных пресных вод преимущественно сульфатно-гидрокарбонатного натриево-кальциевого состава. Минерализация вод не превышает 0,1 г/л. Дебит изменяется в больших пределах (от 0,1 до 100 л/с) в зависимости от степени раскрытости тектонических нарушений. Вполне возможно, что именно здесь на окаймляющих долину хребтах и располагается область питания более глубоких термальных вод, разгружающихся ниже в пойменной части долины р. Паратунки. С целью проверки этого предположения гидрогеохимическим методом нами были отобраны пробы воды вкрест простираения долины: от предполагаемой области питания — верхней части восточного склона сопки Зайкин Мыс до известной области разгрузки — поймы р. Паратунки.

Мощность рыхлых аллювиальных отложений достигает в осевой части долины 100—150 м. К ним приурочен мощный поток холодных грунтовых вод, разбавляющих и снижающих температуру глубоких трещинных термальных вод (50—90° С), вскрываемых скважинами на глубине от 100 до 1000 м.

Макрокомпонентный состав термальных вод весьма однообразен. Это хлоридно-сульфатные или сульфатные кальциево-натриевые воды с общей минерализацией 1—2 г/л. К зоне трещиноватости, развитой в пределах экстрозивных образований андезитового состава, петрографически сходных с составом четвертичных андезитовых лав Авачинского вулкана, приурочена группа дериватных Пиначевских источников, имеющих температуру 11—15° С (пробы 6 и 7), образовавшихся за счет растека термальных вод и разбавления грунтовыми холодными водами (см. табл. 25).

Малкинская группа термальных источников располагается на левом берегу р. Ключевки (левого притока р. Быстрой) в южных отрогах Срединного хребта. Водовмещающие породы здесь сложены в основном туфами порфиритов и кремнистыми сланцами верхнемелового возраста. Как и Паратунские термальные источники, они представляют собой открытый очаг разгрузки трещинных азотных слабоминерализованных вод. Температура воды 75—80° С. Формирование терм происходит в зонах глубокой трещиноватости вулканогенных и вулканогенно-осадочных образований. Суммарный дебит источников составляет 15 л/с. Общая минерализация воды не превышает 0,6 г/л. От Паратунских источников Малкинские термы отличаются более высокой щелочностью (рН 9,2—9,4) и более значительной концентрацией кремнекислоты. В составе анионов, как и в других азотных термах Камчатки, преобладают сульфатные и хлоридные ионы, а в составе катионов — натрий (см. табл. 25).

Оганчинская группа холодных углекислых и азотно-кислородных пресных вод расположена в долине р. Кирганик, прорезающей центральную часть Срединного хребта. Амплитуда колебания сильно расчлененного рельефа достигает здесь 700 м. Район сложен вулканогенно-осадочными и эффузивно-пирокластическими породами верхнемелового, палеогенового и неогенового возрастов. Их перекрывает неравномерный по мощности чехол четвертичных образований. Туфобрекчии, туфы и андезиты прорываются интрузиями диоритов, гранитов, габбро-диоритов и пегматитов.

На склонах долин и водоразделах распространены мелкообломочные элювиально-делювиальные образования, к которым приурочены грунтово-поровые воды с очень низкой (до 0° С) температурой вследствие ярко выраженных криогенных процессов. Трещинные воды поднимаются к поверхности по разломам субширотного простираения и имеют инфильтрационное происхождение. Дебит открытых очагов разгрузки меняется от 0,5 до 15 л/с.

Характеристика минерального и органического составов некоторых типов

Название водопункта, местоположение и тип воды	Температура воды, °C	Содержание, мг/л				Минерализация, мг/л	Преобладающие ионы, мг. экв.-%
		pH	CO ₂	NH ₄ ⁺	H ₄ SiO ₄		
Скв. 20, район северных Паратунских источников	67	7.1	1.77	1.8	60	1993.04	$\frac{SO_4 82 Cl 17}{(Na + K) 52 Ca 48}$
Источник «Теплый», Северная Паратунка	21	7.05	5.79	0.15	28.0	117.86	$\frac{HCO_3 61 Cl 25}{Ca 53 (Na + K) 17}$ $\frac{Cl 66 HCO_3 33}{(Na + K) 76 Mg 15}$
Источники Пиначевские, южное подножие высоты 202 м, в 20 км западнее вулкана Корякского, ист. 1	11	7.6	0.97	0.1	44	714.2	$\frac{Cl 48 HCO_3 46}{(Na + K) 51 Mg 28}$ $\frac{SO_4 81 Cl 12}{(Na + K) 56 Ca 44}$
То же, ист. 2	6	7.1	4.3	0.08	36	177.4	$\frac{SO_4 58 Cl 10}{(Na + K) 68 Ca 32}$
Скв. 12, Средне-Паратунский участок Паратунского месторождения термальных вод	45 (на устье)	8.9	He обн.	He обн.	39	690	$\frac{SO_4 91}{Na 92}$
Скв. 49, Нижне-Паратунский участок этого же месторождения	89	7.5	41	То же	91	1670	$\frac{SO_4 97}{Ca 64 (Na + K) 36}$ $\frac{HCO_3 55 SO_4 27}{Ca 66 Mg 22}$
Скв. 25, примерно в 2 км к востоку от Средне-Паратунского участка	43 (на устье)	7.7	2		18	1580	$\frac{SO_4 73 HCO_3 27}{Ca 72 Mg 15}$
Скв. 26, там же	7 (на устье)	7.7	1	»	11.7	1480	$\frac{SO_4 40 Cl 32}{(Na + K) 94}$ $\frac{SO_4 44 Cl 30}{(Na + K) 93}$
Холодный источник, восточный склон сопки Зайкин Мыс	2	7.05	2.2	0.12	10	42.64	
Средняя Оганча, источник типа «нарзан».	5	5.6	1.5	He обн.	—	1900	
Малки, ист. 1	85	9.2	1.0	0.1	130	625	
Там же, ист. 2	75	9.4	1.5	0.1	120	618	

подземных вод Южной Камчатки

Содержание, мг/л				Суммарная высота люминесцирующих зон, мм	Групповой состав (% от общей суммы люминесцирующих веществ)				
Органические кислоты, растворимые в свободном состоянии	Высокомолекулярные кислоты, не растворимые в свободном состоянии	Гидрофобные масла	Гидрофильные масла		Вещества типа битумов		Спиртовые смолы		Гумусовые вещества
					нейтральные	кислые	нейтральные	кислые	
0.106	Сл.	Сл.	Сл.	15	14	6	40	40	Нет
0.102	То же	Нет		15	14	6	40	Нет	40
0.106	»	0.005	0.01	40	20	20	30	То же	30
0.105	»	0.005	Сл.	14	35	14	43	8	Нет
0.203	»	0.01	Нет	27	27	19	27	Нет	27
0.203	0.01	0.02	Сл.	23	26	8	26	40	Нет
0.23	Следы	0.005	То же	16	17	33	50	Нет	»
0.17	То же	Нет	Нет	9	34	17	25	25	Нет
0.15	»	Сл.	»	18	14	6	40	Нет	40
0.208	»	0.05	Сл.	7	43	Нет	14	»	43
0.170	0.04	0.04	0.04	14	22	14	42	»	22
0.202	Сл.	Сл.	0.03	15	13	7	40	»	40

Минерализация азотных гидрокарбонатно-сульфатно-кальциевых холодных грунтово-трещинных вод осадочно-метаморфического комплекса изменяется от 0,11 до 0,3 г/л, а величина рН — от 6,5 до 7,5. Углекислые воды отличаются более высокой минерализацией (до 2,3 г/л) и пониженным рН (5,5—6,3). В составе их анионов преобладают сульфаты. Содержание свободной углекислоты колеблется от 600 до 2000 мг/л.

Капиллярно-люминесцентный анализ позволил выявить интересную особенность в изменении состава органических веществ термальных вод Камчатки: в открытых очагах разгрузки трещинных термальных и холодных вод на пониженных участках в результате смешения с грунтовыми водами обнаружены наиболее высокие (до 40%) концентрации гумусовых веществ. В термальных же

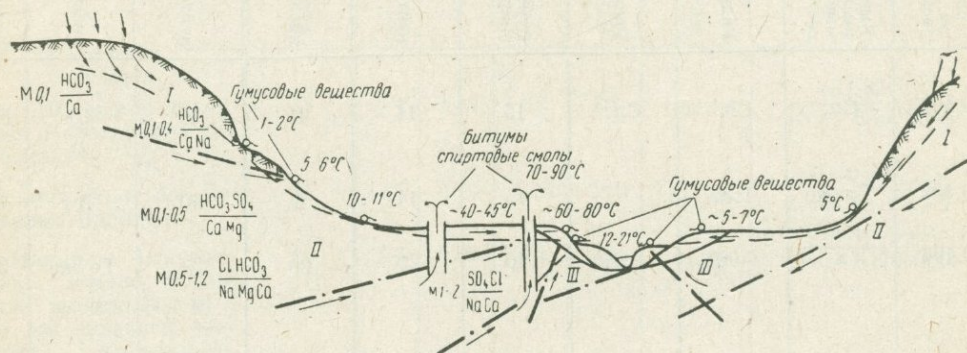


Рис. 23. Схема распространения гумусовых веществ в холодных и термальных водах Паратунского района Камчатки

I — область инфильтрации холодных вод; II — область транзита подземных вод, приобретающих при погружении высокую температуру; III — область разгрузки глубоких термальных вод трещинного типа и неглубоких холодных вод грунтово-порового и грунтово-трещинного типов (прямыми утолщенными линиями показаны обводненные тектонические нарушения)

водах, вскрываемых скважинами на больших глубинах, и в гипсометрически высоко расположенных холодных источниках вне зоны смешения с грунтовыми и поверхностными водами гумусовые вещества, как правило, отсутствуют. По мере инфильтрации атмосферных осадков через почвенные горизонты происходит их обогащение гумусовыми веществами, затем в результате обменных, пока еще слабо изученных экстракционно-адсорбционных процессов с подстилающими коренными породами грунтовая вода обедняется гумусовыми веществами, обогащаясь органическими веществами битумного типа. Схематически это изображено на рис. 23.

Нейтральные и кислые смолы битумного характера присутствуют во всех типах вод, составляя значительную долю от общей люминесцирующей части. Кислые спиртовые смолы выявлены лишь в воде двух скважин (49 и 20) в долине р. Паратунки. Содержания гидрофобных масел и кислот в воде этих скважин также относительно высокие: масла 0,2 мг/л, кислоты 0,1 г/л.

Максимальное содержание углерода летучих оснований (65,7 мг/л) установлено в наиболее глубоких высокотермальных водах, имеющих температуру выше 80° С, а более низкое (менее 41,8 мг/л) — в теплых дериватах, образующихся вследствие разбавления холодными грунтовыми водами. Содержание углерода летучих оснований в последних не превышало 0,8 мг/л.

Таким образом, величина отношений органического углерода летучих оснований и общего углерода летучих органических веществ зависит от температуры, состава самих органических веществ, их содержания в водах и вмещающих породах, а также от гидрогеологических и гидродинамических особенностей расположения опробуемых водоупунктов.

ХАРАКТЕР СВЯЗИ РУДООБРАЗУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ С ВОДОРАСТВОРИМЫМИ ОРГАНИЧЕСКИМИ ВЕЩЕСТВАМИ

Связь органических веществ с металлами может иметь разнообразный характер (химический, адсорбционный и т. д.), изменяющийся в зависимости от химического состава подземных вод, физико-химических свойств рудных компонентов и состава органических веществ. К сожалению, существующие методы определения состава органических веществ в подземных водах из-за многообразия химических типов последних и растворенных в них органических соединений еще слабо разработаны. В большинстве случаев они носят полуколичественный характер. Вследствие быстрой изменчивости состава органических веществ в процессе транспортировки и хранения проб воды мы провели большую часть экспериментальных исследований в полевых лабораториях.

Главными объектами исследований являлись слабоминерализованные подземные воды золоторудных месторождений Забайкалья и Камчатки, ртутных Закарпатья, медноколчеданных Урала, полиметаллических Рудного Алтая и Киргизии, а также некоторые группы минеральных вод, распространенные в пределах гидрохимических полей этих месторождений.

Наряду с экстракцией рудных компонентов органическими растворителями применялись различные методы разрушения комплексных соединений путем окисления и прокаливанию в муфеле при высоких температурах. После окисления и прокаливанию сухих остатков вод содержание металлов определялось общеизвестными химическими и полярографическими методами.

Экстрагентами органических веществ являлись хлороформ, изобутиловый спирт, петролейный эфир и бензол. Соотношение воды и экстрагента принималось равным 1 : 10. Экстракцию каждым растворителем проводили из отдельной пробы как в кислой, так и в щелочной средах. Главное внимание уделялось наиболее распространенным в природных водах металлам: меди, цинку, свинцу.

Из общей органической химии известно, что неполярные растворители из водных растворов экстрагируют главным образом гидрофобные и слабогидрофильные нейтральные соединения. Процесс экстракции при этом представляет вытеснение органическими лигандами молекул воды сольватирующих свободные ионы металлов. Присоединение того или иного лиганда определяется степенью сродства между атомом экстрагируемого металла и атомом молекулы органического лиганда, через который осуществляется эта связь. Экстрагируемые металлоорганические соединения — хелаты представляют собой комплексы, состоящие из катионов металлов и определенного числа органических хелатных анионов. Наиболее устойчивы соединения с пяти- или шестичленной циклической структурой и наибольшим числом координационных групп. При наличии свободных связей к ним присоединяются молекулы воды, и комплексы становятся неэкстрагируемыми неполярными растворителями.

В большинстве исследованных типов грунтовых вод, имеющих минерализацию 0,2—2,5 г/л и рН 6,1—8,4, наиболее значительные содержания меди были установлены после экстракции органических веществ изобутиловым спиртом. Это позволяет нам сделать предположение о наличии комплексных соединений

Изменения содержаний свинца в подземных водах в зависимости от методов разрушения его комплексных соединений

Местоположение и тип водопункта	Минерализация, г/л	Преобладающие ионы, мг экв-%	pH	Содержание свинца, мкг/л	
				при анализе без разрушения органических комплексов	при анализе с разрушением органических комплексов (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈
<i>Забайкалье, Балейский район</i>					
Поток Средний Голготай	0,14	$\frac{\text{HCO}_376\text{Cl}12}{\text{Ca}57\text{Mg}30}$	7,5	1,5	3,3
Колодец в Сухой пади	0,06	$\frac{\text{HCO}_385\text{Cl}15}{\text{Ca}54\text{Mg}31}$	6,9	1,8	6,0
Поток у дер. Кокуй	0,13	$\frac{\text{HCO}_388\text{SO}_49}{\text{Ca}59\text{Mg}24}$	7,2	8,1	31,0
Поток Буторовский Голготай	0,16	$\frac{\text{HCO}_385\text{Cl}13}{\text{Ca}52\text{Mg}34}$	7,5	2,0	4,7
Поток в пади Андрюшкина	0,07	$\frac{\text{HCO}_359\text{Cl}24}{\text{Na}44\text{Ca}42}$	6,8	3,1	6,9
<i>Средняя Азия, Ангренский район</i>					
Месторождение Кызыл-Алмасай, штольня 2	1,4	$\frac{\text{SO}_461\text{HCO}_337}{\text{Na}76\text{Ca}22}$	7,6	4,1	50,6
Месторождение Кочбулак, штольня 4	1,1	$\frac{\text{SO}_462\text{HCO}_332}{\text{Mg}41\text{Ca}37,5}$	7,1	0,8	5,7
Поток Кызыл-Алма	0,4	$\frac{\text{HCO}_379\text{SO}_410}{\text{Mg}49\text{Ca}40}$	7,6	Не обн.	2,2
<i>Крым</i>					
Оз. Тобечик	2,0	$\frac{\text{Cl}62\text{HCO}_334}{\text{Na}82\text{Ca}10}$	7,1	4,5	6,6
Оз. Старое	219,1	$\frac{\text{Cl}99}{\text{Na}46\text{Mg}46}$	7,4	8,1	34,6
Оз. Айгульское	294	$\frac{\text{Cl}99}{\text{Na}66\text{Mg}28}$	6,8	22,4	33,0
Красное озеро	169,8	$\frac{\text{Cl}98\text{SO}_42}{\text{Na}57\text{Mg}34}$	7,05	5,0	62,6
Сакское озеро	99,7	$\frac{\text{Cl}100}{\text{Na}72\text{Mg}23}$	8,1	2,1	6,3
Оз. Кызыл-Яр	93,9	$\frac{\text{Cl}98\text{SO}_41}{\text{Na}73\text{Mg}20}$	7,0	1,2	16,0

Изменения концентраций меди и цинка в подземных водах
в зависимости от метода разрушения их комплексных соединений

Химический состав анализируемых проб		pH	Определение меди без разрушения органических комплексов, мкг/л	Содержание меди (мкг/л) после разрушения			Определение цинка без разрушения органических комплексов, мкг/л	Содержание цинка (мкг/л) после разрушения		
Минерализация, г/л	Преобладающие ионы, мг·экв-%			(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	смесью концентрированных H ₂ SO ₄ +HNO ₃	прокаливанием в муфеле при 800—900° C		персульфатом аммония (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	H ₂ SO ₄ +HNO ₃ (концентрированные)	прокаливанием в муфеле при 800—900° C
1,96	$\frac{Cl63SO_437}{Na89}$	4,9	5	5	10	120	400	400	450	550
1,36	$\frac{Cl64SO_446}{Na70Mg16}$	4,7	2	2	8	400	300	300	350	380
1,97	$\frac{Cl64SO_436}{Na90}$	4,8	20	20	25	200	100	100	150	250
1,6	$\frac{SO_483Cl17}{Na74Mg14}$	4,9	5	5	10	360	225	225	250	250
1,5	$\frac{SO_467Cl33}{Na81Mg10}$	4,7	10	10	15	280	350	350	400	400
1,2	$\frac{SO_4100}{Na77Mg12}$	4,8	10	10	15	160	500	500	550	550
0,08	$\frac{HCO_349Cl29SO_422}{Na66Ca17Mg17}$	7,1	2	2	5	80	35	35	50	50
0,6	$\frac{HCO_379SO_410}{Na82Ca15}$	7,6	100	100	120	400	450	450	450	450
4,9	$\frac{SO_4100}{Na66Fe_{III}15Fe_{II}10}$	4,8	30	30	35	320	450	450	450	450
1,2	$\frac{SO_486Cl11}{Na65Ca34}$	6,8	Не обн.	5	10	180	10	10	40	160
1,5	$\frac{SO_478Cl12}{Na68Ca30}$	5,6	То же	5	15	320	15	15	100	150
2,0	$\frac{SO_482Cl14}{Na70Ca27}$	5,8	»	5	20	400	20	20	50	250
0,7	$\frac{SO_478Cl14}{Ca94}$	8,9	»	Не обн.	10	225	Не обн.	15	45	120
1,2	$\frac{SO_472Cl16}{Na56Ca44}$	7,5	»	То же	10	200	То же	Не обн.	30	100
1,7	$\frac{SO_480Cl20}{Na52Ca46}$	6,8	»	»	7,5	150	»	То же	30	80
0,1	$\frac{HCO_347SO_411}{Na48Ca43}$	7,5	»	»	Не обн.	50	»	»	Не обн.	60
3,0	$\frac{SO_486Cl14}{Na66Ca34}$	8,3	»	»	2,5	70	»	»	35	50

Аналитики А. Харламова и Э. Кондратьева

меди и других металлов в грунтовых водах с органическими веществами гуминового ряда.

Для определения прочности связи этих металлов в подземных водах с органическими веществами и установления примерного баланса комплексных металлоорганических и неорганических соединений пробы подземных вод различного химического состава подвергались последовательной химической и термической обработкам, окислению персульфатом аммония, перекисью водорода, концентрированными кислотами (серная и азотная), наконец, выпариванию и прокаливанию в муфеле при 800—900° С.

Результаты экспериментов обобщены в табл. 26 и 27, из которых можно сделать вывод, что наиболее полное разрушение органических комплексов меди, цинка и свинца происходит под воздействием сильных концентрированных кислот и высоких температур.

ВЛИЯНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ НА РАЗЛОЖЕНИЕ РУДНЫХ МИНЕРАЛОВ В РАЗЛИЧНЫХ ГИДРОХИМИЧЕСКИХ СРЕДАХ

Многие исследователи (Щербина, 1972; Германов и др., 1975 г.) отмечают большое влияние органических кислот на процессы разложения пород и рудных минералов. Однако до сих пор это влияние слабо изучено. Лабораторные исследования, проведенные различными авторами, освещают главным образом процессы разложения силикатных пород и минералов. Значительно меньше экспериментальных данных имеется по выщелачиванию рудных минералов в присутствии органических кислот. Большой интерес в этом отношении представляет работа Г. П. Бондаренко (1972), в которой экспериментально установлена роль гуминовых и фульвокислот в растворении некоторых сульфидов меди, цинка и свинца. Наши эксперименты также преследовали цель — установить влияние широко распространенных в природных водах слабых и сильных органических кислот на процессы растворения и выщелачивания сульфидных минералов. Для этого в лабораторных и полевых условиях производилось выщелачивание халькозина растворами, содержащими гуминовые, уксусную и лимонную кислоты.

Интенсивность растворения медного минерала изучалась в зависимости от изменений рН и Eh растворов, продолжительности растворения, изменений состава и концентраций органических кислот. Все эксперименты проводились при комнатной температуре и атмосферном давлении по следующей методике.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

В приготовленные растворы уксусной и лимонной кислот с нормальностью 0,001; 0,005; 0,01; 0,05 добавлялось 5 г растертого до 1 мм порошка халькозина (Cu_2S). Всего было поставлено восемь систем опытов: 1) халькозин + 0,001 н. уксусная кислота; 2) халькозин + 0,005 н. уксусная кислота; 3) халькозин + 0,01 н. уксусная кислота; 4) халькозин + 0,05 н. уксусная кислота; 5) халькозин + 0,01 н. лимонная кислота; 6) халькозин + 0,05 н. лимонная кислота; 7) халькозин + 0,01 н. янтарная кислота; 8) халькозин + 0,05 н. янтарная кислота.

Соотношение твердой и жидкой фаз сохранялось постоянным: 1 : 5. Наблюдение за изменением рН, Eh и концентрацией перешедшей в раствор меди производилось через определенные промежутки времени: 1 ч, 5 ч, 1 сут, 3 сут, 10 сут, 30 сут и т. д. Результаты экспериментов приведены в табл. 28 и 29,

Изменение содержания меди в процессе выщелачивания халькозина

Тип раствора выщелачивания	Исходные значения			1 сут			3 сут			5 сут		
	Cu, мг/л	pH	Eh, В	Cu*, мг/л	pH	Eh, В	Cu, мг/л	pH	Eh, В	Cu, мг/л	pH	Eh, В
Почвенная вытяжка	0,08	7,2	0,56	$\frac{2,4}{3,2}$	7,15	0,56	$\frac{2,4}{2,8}$	7,8	0,54	$\frac{2,4}{2,6}$	7,7	0,51
Фоновая вода (снеговая)	Не обн.	8,0	0,54	$\frac{0,6}{0,8}$	8,2	0,53	$\frac{0,5}{0,6}$	8,6	0,49	$\frac{0,5}{0,5}$	8,5	0,54
Бидистиллят	То же	6,2	0,5	$\frac{1,2}{1,6}$	6,7	0,54	$\frac{1,2}{1,4}$	7,4	0,54	$\frac{1,4}{1,4}$	7,3	0,54

Аналитик З. И. Гудзь

* Числитель — медь, определенная без разрушения металлоорганических комплексов; знаменатель — с разрушением.

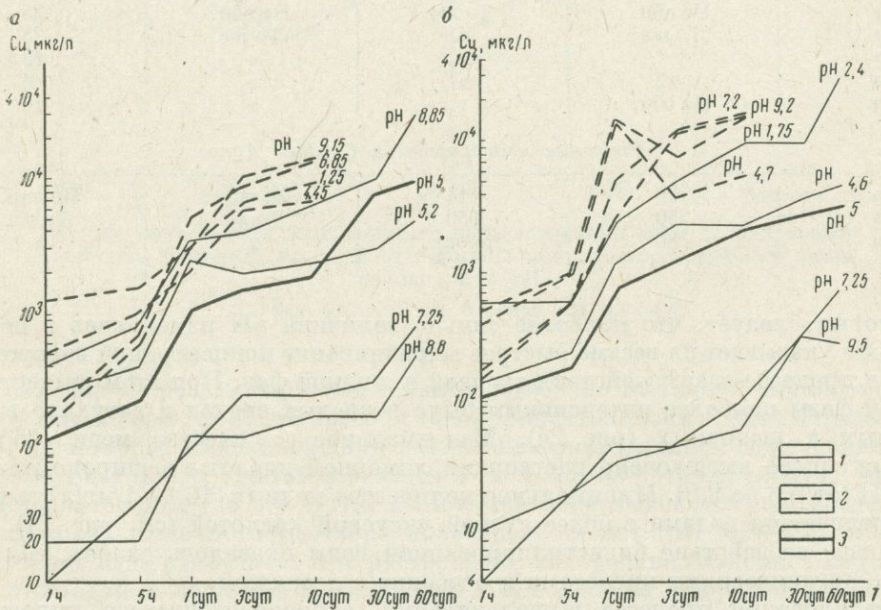


Рис. 24. Зависимость интенсивности выщелачивания меди из халькозина растворами органических кислот от pH раствора и времени выщелачивания

а — 0,05 н. уксусная и лимонная кислоты; б — 0,01 н. уксусная и лимонная кислоты
1 — уксусная кислота; 2 — лимонная кислота; 3 — бидистиллят

Характер связи меди с органическими веществами в подземных водах

Содержание меди, мкг/л				
до экстракции		после экстракции		
анализ без разрушения органики	с разрушением	хлороформом	изобутиловым спиртом при рН 6,5	изобутиловым спиртом при рН 3,0
<i>Полиметаллические и ртутные месторождения Закарпатья</i>				
4	20	2	25	40
7	80	10	80	100
250	320	250	300	300
300	350	400	500	500
<i>Золоторудные месторождения Камчатки</i>				
15	35	4	8	10
Не обн.	16	Не обн.	23	32
»	4	То же	5	5
»	5	5	20	30
»	46	35	35	60
»	7	Не обн.	5	5
»	7	12	26	26
»	2	5	6	10
»	38	Не обн.	6	12
»	Не обн.	То же	Не обн.	25
»	То же	»	То же	23
»	1	»	»	15
»	2	»	»	20
»	Не обн.	»	»	10
<i>Ртутные месторождения Средней Азии</i>				
»	20	14	Не опр.	Не опр.
»	250	350	То же	То же
»	80	Не опр.	»	»

из которых следует, что наиболее сильно величина рН изменялась в первые часы. Это указывает на весьма быстрое выравнивание концентраций водородных ионов в процессе взаимодействия твердой и жидкой фаз. При этом растворение твердой фазы наиболее интенсивным было в кислых средах и затухало в нейтральных и щелочных (рис. 24). Максимальное количество меди (15 мкг/л) за 10 сут было выщелочено растворами лимонной кислоты в широком диапазоне рН (от 6,8 до 9,2). Минимальное количество меди ($n \cdot 10^{-1}$ —1 мкг/л) выносились щелочными водами с более слабой уксусной кислотой (см. рис. 24). Растворяющее воздействие бидистиллированной воды оказалось слабее, чем раствора с органическими кислотами и особенно с лимонной.

Стабилизация процесса выщелачивания, сопровождавшегося выравниванием концентраций меди в растворе, происходила быстрее в слабокислых, нейтральных и слабощелочных средах.

Влияние концентраций органических кислот на растворение халькозина проявляется несколько меньше, чем рН раствора и состав кислоты. Увеличение

концентрации уксусной кислоты, например, в 10 раз (0,005—0,05), а лимонной — в 5 раз (0,01—0,05) повысило интенсивность перехода меди в раствор всего лишь на один порядок (рис. 25).

Для большего приближения к природным условиям аналогичные эксперименты производились с растворами гуминовых кислот, которые вымывались из почв безметалльной снежной водой, имеющей рН 6,4, Eh 0,589 В. Соотношение твердой и жидкой фаз было 1 : 6. Навеска измельченного халькозина массой

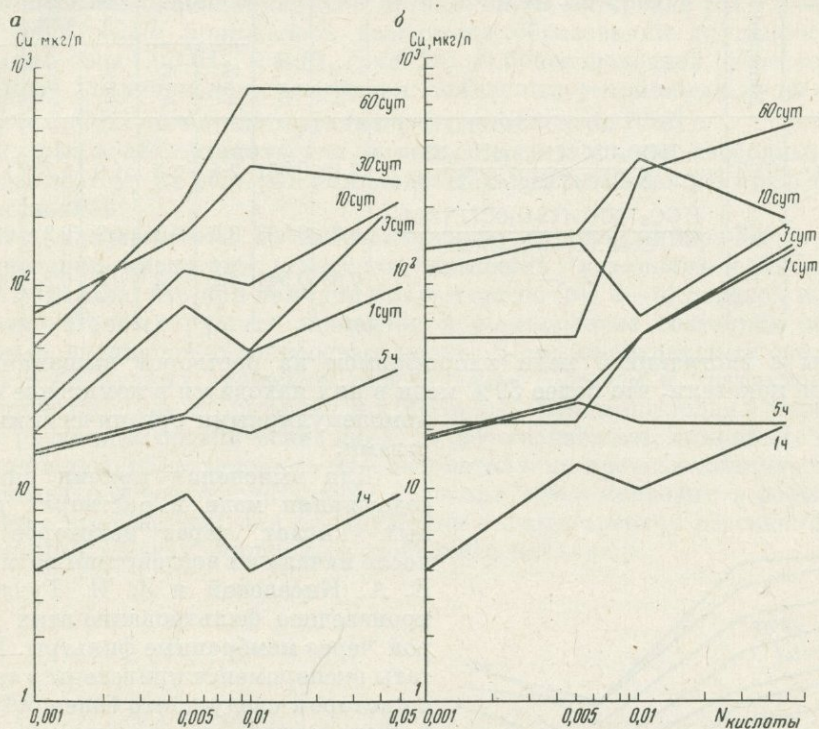


Рис. 25. Зависимость интенсивности выщелачивания меди из халькозина раствором уксусной кислоты от нормальности раствора, времени выщелачивания и рН

а — при рН 6,9—7,3; б — при рН 8,8—9,5

0,3 г заливалась отдельно тремя типами растворов: почвенной вытяжкой (вода, вымытая из почвы), фоновой пресной водой, бидистиллятом. Через определенное время в растворах выщелачивания халькозина определялись содержание меди, рН и Eh. Результаты опытов отражены в табл. 28, из которой следует, что наиболее значительные (до 3,2 мкг/л) количества меди выносятся при воздействии на халькозин щелочного раствора почвенных кислот (рН 7,2—7,8). Меньшее содержание меди отмечалось при растворении халькозина слабокислым (рН 6,2) бидистиллятом и щелочной фоновой (рН 8,0) водой, не содержащей почвенных кислот.

В процессе выщелачивания халькозина производили экстракцию меди хлороформом для установления характера связи ее с растворенным органическим веществом.

Результаты определения форм нахождения меди в растворах
выщелачивания халькозина методом ультрафильтрации

Тип раствора выщелачивания	Минерализация, г/л	Преобладающие ионы, мг·экв-%	рН	Е _н , В	Содержание меди после выщелачивания, мг/л		Содержание меди после фильтрования раствора выщелачивания, мг/л			
					1 сут	5 сут	Фильтр 0,3 мкм		Фильтр 3-5 мкм	
							1 сут	5 сут	1 сут	5 сут
Почвенная вытяжка	0,08	$\frac{\text{HCO}_3 83 \text{Cl} 11 \text{SO}_4 4 \text{NO}_3 32}{\text{Na} 55 \text{Ca} 33 \text{Mg} 11 \text{Fe} 21}$	7,15	0,561	2,4	2,4	1,0	1,25	1,25	1,5
Фоновая вода	0,22	$\frac{\text{HCO}_3 72 \text{CO}_3 11 \text{SO}_4 9 \text{Cl} 7 \text{NO}_3 1}{\text{Ca} 62 \text{Na} 14 \text{Mg} 13 \text{Fe} 21}$	8,2	0,533	0,6	0,5	0,2	0,2	0,5	0,34
Бидистиллят	—	—	6,65	0,544	1,2	1,2	0,3	0,2	0,4	0,7

Опыты с экстракцией меди хлороформом из растворов выщелачивания халькозина показали, что более 50% меди в них находится в комплексе с высокомолекулярными органическими веществами.

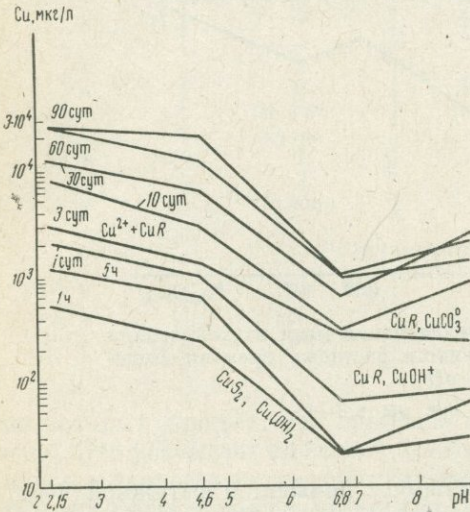


Рис. 26. Зависимость интенсивности выщелачивания меди из халькозина раствором 0,001 н. янтарной кислоты от pH раствора

Для выяснения причин снижения содержания меди в растворах почвенных кислот через некоторое время после начала их воздействия на минерал Е. А. Киселевой и З. И. Гудзь было произведено фильтрование этих растворов через мембранные фильтры. Результаты эксперимента приведены в табл. 30, из которой следует, что более 50% меди, выщелоченной из халькозина через первые сутки, не прошло через фильтры. Следовательно, большая часть меди в почвенной вытяжке находилась в виде коллоидов и тонких взвесей; меньшая — в растворах выщелачивания халькозина фоновой водой и бидистиллятом.

Низкомолекулярные кислоты с короткими цепями структурных единиц, как известно, легче обменивают водород на металлы, вытесняя последние в раствор и образуя с ними подвижные комплексы преимущественно анионного типа в широком диапазоне pH — от 1,7 до 9,5. Несмотря на менее интенсивное по сравнению с другими кислотами (лимонная, уксусная, фульвокислоты и др.) воздействие гуминовых (почвенных) кислот, роль последних в процессах миграции рудных компонентов весьма значительна. Они не только обуславливают подвижность рудных компонентов в грунтовых водах, но и определяют их

осаждение из вод в результате образования труднорастворимых гуматных соединений.

Доля экстрагируемых изобутиловым спиртом соединений меди из растворов лимоннокислого и уксуснокислого натрия колебалась от 27 до 83%, составляя в среднем около 50%. При выщелачивании же халькозина почвенной вытяжкой медь на 50% экстрагировалась хлороформом. Это позволяет сделать предположение о частичном нахождении меди в щелочных водах в виде растворимых соединений с высокомолекулярной органикой. В интервале рН 6,5—7,5 содержание меди резко понижалось вследствие образования труднорастворимых соединений типа $\text{Cu}(\text{OH})_2$ и CuS_2 (рис. 26). В более щелочной среде содержание меди вновь увеличивалось благодаря появлению устойчивых неорганических (CuCO_3^0 и CuOH^+) и металлоорганических комплексов (CuR).

В кислых водах органические лиганды связаны обычно свободными ионами водорода, поэтому их роль как комплексообразователей при рН ниже 4 является несущественной.

Итак, эксперименты по выщелачиванию рудных минералов различными органическими кислотами (уксусная, лимонная, янтарная) и их натровыми солями показали, что при наличии кислой среды (рН 2—4) переход меди и других катионогенных рудных элементов в растворенное состояние обусловлен в основном активностью водородных ионов. В околонейтральных средах устойчивость этих рудных элементов определяется составом и концентрацией как неорганических, так и органических лигандов. Среди последних главную роль играют различные органические кислоты (фульвокислоты, лимонная, яблочная, уксусная и др.), образующие со многими металлами прочные комплексы в слабоекислительных и восстановительных условиях, что и приводит к формированию достаточно контрастных для обнаружения водных ореолов рассеяния в глубоких подземных водах, лишенных свободного кислорода.

Анализ состава основных форм миграции рудообразующих элементов в ореольных водах различных типов рудных месторождений показал наличие определенной геохимической связи между направленностью их изменения и минералого-геохимической зональностью водовмещающих пород. Для выяснения характера этой взаимосвязи и проверки расчетных данных по формам нахождения рудных элементов в подземных водах были проведены (Читаева, Голева, 1972) комплексные исследования водных и литохимических ореолов рассеяния сульфидных месторождений Урала и гидротермальных систем Камчатки (Голева, 1973).

Как известно (Щербина, 1972), состав осажденных из воды минералов может и соответствовать и не соответствовать составу растворенных соединений. В первом случае новообразования являются результатом нормальной кристаллизации растворенных соединений, а во втором — результатом химических реакций, преобразующих их первоначальный состав. В зоне современного окисления сульфидных месторождений наиболее часто наблюдается первый тип безреакционного образования солевых ореолов рассеяния рудных элементов, наиболее отчетливо отражающих не только состав, но и эволюцию водорастворимых соединений. Парагенетическая ассоциация осажденных рудных минералов в этом случае соответствует составу преобладающих водорастворимых соединений.

Изменения окислительно-восстановительного потенциала влияют существенно лишь на состав водорастворимых форм элементов, обладающих переменной валентностью при Eh от $-0,4$ до $+0,9$ В. К ним относятся, в частности, такие элементы-индикаторы рудных месторождений, как медь, мышьяк, олово, молибден, что и объясняет их непостоянство в рядах зональности литохимических ореолов. Например, соединения двухвалентной меди, преобладающие при $Eh > 0,15$ В, более растворимы, а следовательно, и подвижны, чем одновалентной.

Изменение состава форм нахождения рудных элементов происходит как в вертикальном, так и в горизонтальном направлении в различных зонах верхних горизонтов земной коры.

ЗОНА ГИПЕРГЕННЫХ ПРОЦЕССОВ

В обобщенном виде горизонтальная гидрогеохимическая зональность сульфидных месторождений отражена в табл. 31, анализ которой позволяет сделать вывод о единой направленности эволюции водных и минералогических (осажденных) форм рудных элементов в процессе изменения кислотно-щелочных и окислительно-восстановительных свойств среды миграции.

В сульфатных сильноокислых ($pH < 3$, $Eh > 0,7$ В) водах околорудной зоны интенсивно окисляющихся сульфидных залежей накапливаются в основ-

ном катионные формы металлов (медь, цинк, свинец, ртуть, кадмий, свинец и др.). В результате соединения их свободных катионов (Me^+) с анионами серы образуются труднорастворимые сульфидные соединения, осаждающиеся в виде вторичных сульфидных минералов (Куликова, 1966; Росляков, 1970; Читаева, Голева, 1972; Разенкова, Самойлова, 1975 и др.). Новообразования сульфатного типа (халькантит, брошантит, госларит и др.) большинства рудных элементов удалены от рудного тела на более значительные расстояния, чем их вторичные сульфиды, вследствие большей подвижности сульфатных форм. Зная активность сульфатных ионов в воде, можно рассчитать равновесное содержание металла (Гаррелс, 1962 и др.). Осаждение халькантита, например, происходит при более высоких концентрациях сульфат-иона, чем англезита. Сульфатные ионы, накапливающиеся в ореольных водах интенсивно окисляющихся медно-колчеданных и полиметаллических месторождений, по экспериментальным данным (Поляков, Воробьева, 1962), способствуют коагуляции гидроокисей железа ($FeOH^+$, $Fe(OH)_3$ и др.). Последние, осаждаясь, извлекают из вод разнообразный комплекс металлов (цинк, свинец, медь, серебро, молибден и др.). Нейтрализация кислых сульфатных вод вмещающими породами сопровождается выделением свободной углекислоты, что ведет к образованию специфичных газовых ореолов и зон карбонатизации над окисляющимися рудными телами. В процессе нейтрализации металлоносных сильнокислых ореольных вод осаждаются кремнекислые соединения, сульфаты кальция и многих рудных элементов, гидроокислы железа, алюминия, марганца и другие труднорастворимые соединения. Это приводит к образованию соответствующих минералогических зон: алунитовой, ярозитовой, гипсовой, марганцевой, карбонатной и др. В периферийной зоне геохимических ореолов на максимальном удалении от окисляющейся сульфидной залежи преобладают карбонатные, гидрокарбонатные, гидроксокомплексные и в восстановительных условиях гидросульфидные водные формы миграции рудных элементов. При достижении пределов растворимости и под влиянием различных сорбционных процессов эти соединения переходят в твердую фазу либо в виде самостоятельных минералов (см. табл. 31), либо в сорбированном виде на осаждающихся тонкодисперсных коллоидных и взвешенных глинистых частицах. Ассоциация соосаждающихся рудных элементов обычно определяется близостью рН осаднения их гидроокисей ($Zn(OH)_2$ 6,7—8,3; $Cd(OH)_2$ 8—9,5; $Fe(OH)_2$ 7,4—8,8) и произведением растворимости карбонатных соединений ($a^2Cu^{2+} \cdot a_{OH^-}^2 \cdot a_{CO_3^{2-}} = 10^{-32}$; $a_{Zn^{2+}}^2 \times a_{CO_3^{2-}} \cdot a_{OH^-}^2 = 10^{-73}$ и др.).

С физико-химических позиций это можно объяснить обратной зависимостью между произведением растворимости элементов и константами устойчивости их водных форм переноса. Наименее отчетливо данная зависимость проявляется у гидрокарбонатных соединений, которые легко разрушаются при изменении неустойчивого гидрокарбонатного равновесия. Повышение рН вод сопровождается увеличением концентрации щелочных, щелочноземельных, гидрокарбонатных и хлоридных макроионов, что наряду с испарительной концентрацией приводит к накоплению и последующему осаждению сульфатных и хлоридных солей кальция, натрия и магния. В результате в составе гипергенных образований рудных полей появляются мирабилит, тенардит и галит. При резкой смене рН и состава вод размеры геохимических зон сокращаются.

Помимо горизонтальной минералого-геохимической и гидрогеохимической зональности в пределах рудных полей наблюдается и вертикальная геохимическая зональность. Так, вверх по восставанию погребенных и скрытых рудных

Эволюция состава основных неорганических форм нахождения рудных эле
среды миграции и осаждения

Рудные элементы	Серноокислая среда		Околонефтра
	Водная фаза	Твердая фаза	Водная фаза
Медь	CuSO_4^0 , Cu^{2+} , CuHSO_4^+	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $(\text{Cu}, \text{Fe})\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	CuHCO_3^+ , CuCl^+ , CuI , CuBr^+ , $\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)_2^{6-}$, CuS_2O_3^0
Цинк	ZnSO_4^0 , Zn^{2+} , ZnHSO_4^+	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, ZnS , $(\text{Zn}, \text{Cu})\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	ZnHCO_3^+ , ZnCl^+ , $\text{Zn}(\text{P}_2\text{O}_7)_2^{6-}$, ZnBr_3^- , ZnS_2O_3^0
Свинец	PbSO_4^0 , Pb^{2+} , $\text{Pb}(\text{SO}_4)_2^{2-}$	PbSO_4 , $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{PbO} \cdot 3\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	PbHCO_3^+ , PbCl^+ , PbBr^+ , PbI^+ , $\text{Pb}(\text{P}_2\text{O}_7)_2^{6-}$
Кадмий	CdSO_4^0 , Cd^{2+}	CdS , $\text{CdSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	CdHCO_3^+ , CdCl^+ , CdBr^+ , CdI^+ , CdS_2O_3^0
Ртуть	HgSO_4^0 , Hg^+ , HgBr^+	Hg , HgS , $\text{HgSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	HgCl^+ , HgCl_2^0 , HgBr^+ , HgI^+ , HgS_2O_3^0
Серебро	AgSO_4^0 , Ag^{2+}	Ag , Ag_2S , $\text{Ag}_2(\text{SO}_4)_4 \times$ $\times 3\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Ag^{2+} , AgCl^0 , AgBr^0 , AgI_3^{2-} , AgS_2O_3^0
Молибден	Mo^{3+} , H_2MoO_4^0 , MoO_2^{2+}	$(\text{MoO}_2)_2\text{SO}_4$, MoS_2 , $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	HMoO_4^- , MoO_4^{2-} , $\text{MoO}_2(\text{OH})^+$ (?)
Мышьяк	H_3AsO_4^0 , H_3AsO_3^0	$\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	H_2AsO_4^- , HASO_4^{2-}
Сурьма	SbO^+ , Sb^{2+}	Sb_2O_4 , Sb_2S_3	SbO_3^-
Никель	Ni^{2+} , NiSO_4^0 (?), NiHSO_4^+ (?)	$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, NiS	Ni^{2+} , NiHCO_3^+ (?)

тел нижняя зона карбонатизации и окварцевания сменяется зонами ярозитизации и гидроокислов железа. Приповерхностная зона галлуазитизации переходит на участках пересечения площадной и трещинной кор выветривания в монтмориллонит-каолиновые глины. Такого типа вертикальная минералого-геохимическая зональность обусловлена соответствующими изменениями состава подземных вод. Глубокозалегающие рудные тела подвергаются слабому воздействию подземных вод, лишенных кислорода и других окислителей.

ментов в водной и твердой фазах в зависимости от кислотно-щелочных свойств

Кислая среда		Щелочная среда	
Твердая фаза	Водная фаза	Водная фаза	Твердая фаза
$\text{Cu}, \text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4, \text{Cu}_2\text{O}$ $\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_2, \text{CuO}$	$\text{CuCO}_3^0, \text{CuOH}^+, \text{Cu}(\text{CO}_3)_2^{2-},$ $\text{CuCl}_4, \text{HCuO}_2^-, \text{Cu}(\text{HS})_2^0$	$\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2, \text{Cu}_2\text{O}, \text{Cu}_2\text{S}$	
$\text{Zn}, (\text{Zn}, \text{Fe}) \text{CO}_3$	$\text{ZnCO}_3^0, \text{ZnOH}^+, \text{Zn}(\text{OH})_3^-,$ $\text{HZnO}_2^-, \text{Zn}(\text{HS})_2^0$	$\text{Zn}_2\text{SiO}_3(\text{OH})_2,$ $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6, \text{ZnS}$	
$\text{Pb}_3(\text{AsO}_4)\text{Cl}, \text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$	$\text{PbCO}_3^0, \text{PbOH}^+, \text{Pb}(\text{CO}_3)_2^{2-},$ $\text{HPbO}_2, \text{Pb}(\text{HS})_2^0, \text{PbS}_2\text{O}_3$	$\text{PbSiO}_3, \text{PbCO}_3, \text{PbS}, \text{Pb}(\text{OH})_2,$ $\text{Pb}_3(\text{OH})_2 \cdot (\text{CO}_3)_2$	
$\text{Cd}^0, \text{CdSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{CdCO}_3^0, \text{CdOH}, \text{CdCl}_2^0,$ $\text{CdCl}_3, \text{Cd}(\text{HS})_2^0$	$\text{CdCO}_3, \text{Cd}, \text{CdS}, \text{CdF}_2$	
$\text{HgCl}, \text{HgCl} \cdot \text{HgO},$ $3\text{HgCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{HgI}_3^-, \text{HgCl}_4^-, \text{HgBr}_4^-,$ $\text{HHgO}_2^-(?), \text{Hg}(\text{HS})_3^-, \text{HgOH}^+$	$\text{HgS}, \text{HgO}, \text{HgCO}_3 (?),$ $\text{HgSe}, \text{HgCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	
$\text{AgCl}, \text{AgI} \cdot \text{CuI}$ AgBr	$\text{AgOH}^+, \text{AgHS}^0, \text{AgO}^-,$ $\text{Ag}(\text{OH})_2, \text{AgCl}^0$	$\text{Ag}_2\text{S}, \text{Ag}, \text{AgBr}, \text{Ag}_2\text{CO}_3,$ Ag_2O_3	
$\text{MoS}_2, \text{MoS}_3$	$\text{MoO}_4^{2-}, \text{MoO}_3\text{F}^{2-}$	$\text{CaMoO}_4, \text{Mo}_3\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	
$\text{PbFe}_3(\text{AsO}_4)\text{SO}_4(\text{OH})_6$	$\text{H}_2\text{AsO}_4^-, \text{H}_2\text{AsO}_3^-, \text{AsS}_2^-$	$\text{As}_2\text{S}_3, \text{As}_2\text{S}_2$	
$\text{SbCl}_3, \text{Sb}_2\text{S}_3, \text{SbF}_3$	$\text{SbO}_2^-, \text{Sb}_2\text{S}_4^-, \text{HSbO}_2^-$	$\text{Sb}_2\text{O}_3, \text{Sb}_2\text{O}_4, \text{Sb}_3\text{O}_6(\text{OH})$	
$\text{NiS}, \text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ni}(\text{OH})^+(?), \text{HNiO}_2^-(?),$ $\text{Ni}(\text{HS})_2^0$	$\text{NiCO}_3, \text{Ni}(\text{OH})_2, \text{NiS}$	

Таким образом, при прогнозировании минералого-геохимической зональности какого-либо рудного поля помимо сопоставления произведений активностей ионов рудных элементов с константами и изобарными потенциалами образования соответствующих гипергенных минералов необходимо учитывать и основные геохимические показатели водной среды миграции: pH и Eh.

Из рассмотрения табл. 31 следует, что при переходе в осадок не все растворимые формы находят полное отражение в составе новообразований. Наиболее

устойчивые формы вначале накапливаются в жидкой фазе, а затем осаждаются и преобразуются. Степень преобразования зависит в основном от характера и силы внутренних связей химических элементов, определяющих сохранность данного соединения при переходе из одной фазы в другую. В случае разрушения этих связей под влиянием неравномерной адсорбции ионов или других процессов состав осажденных минералов будет отличаться от состава исходных растворенных соединений. Последующее «старение» новообразований рудных элементов сопровождается дегидратацией, окислением, ионным обменом, перекристаллизацией и другими геохимическими процессами. Например, в результате потери гидроксильных ионов гидроцинкит переходит в смитсонит и т. д.

Анализ концентраций меди, цинка, свинца и других металлов в ореольных водах слабоокисляющихся скрытопогребенных медноколчеданных месторождений показал, что обычно они не достигают равновесных содержаний по отношению к своим новообразованиям. Их концентрации в щелочных водах контролируются преимущественно карбонатными ионами. Наименьшей степенью поглощения и сорбции среди основных рудообразующих элементов как в зоне гипергенеза, так и в гидротермальных условиях характеризуется цинк. Его ореолы во всех геохимических средах отличаются максимальной протяженностью и контрастностью.

Помимо подвижных геохимических барьеров (гидроокислы железа, алюминия, марганца, глинистые минералы, труднорастворимые кремнекислые сульфатные и карбонатные соединения), перемещающихся вместе с потоком ореольных вод, большое влияние на подвижность рудных элементов, особенно в зоне гипергенеза, оказывает органическое вещество, геохимическая роль которого, как следует из гл. III, еще слабо изучена.

Несмотря на относительно меньшую уязвимость со стороны указанных преимущественно отрицательно заряженных геохимических барьеров, подвижность группы анионогенных элементов (мышьяк, молибден, сурьма, германий, селен, висмут и др.) при резком изменении кислотно-щелочных свойств среды значительно понижается. Число сорбируемых ионов при этом растет почти пропорционально росту содержания гидроокисей металлов. С глубиной сорбционные процессы затухают, так как количество образующихся в воде гидроокисей падает, а сорбционная емкость водовмещающих пород, контактирующих с подземными водами, весьма ограничена. Судя по близости величин рН образования гидроокисей, соосаждение меди, цинка и свинца с гидроокислами железа и алюминия носит в основном хемосорбционный характер.

ЗОНА ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ

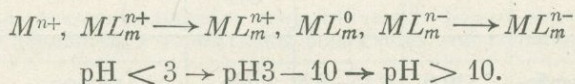
Изучение геохимии термальных вод рудоперспективных районов областей молодого и современного вулканизма (Карпаты, Камчатка) показало, что накопление в них рудообразующих и сопутствующих (медь, цинк, свинец, мышьяк, фтор, бор и др.) элементов также наиболее интенсивно происходит в сильноокислых водах (фумарольный генезис) за счет главным образом выщелачивания металлов из вмещающих гидротермально измененных пород. Геохимическим отличием процессов окисления и эволюции форм нахождения рудных элементов в водах и породах областей угасшего вулканизма от областей современного вулканизма является наличие в последних ультракислых хлоридных (фумарольного генезиса) парогидротерм. Накопление рудных элементов в этих водах, как следует из гл. II, контрастно дифференцировано. Благодаря высокой активности хлоридных ионов и необычно высоким значениям E_h

(> 0,9 В) многие металлы, в том числе и золото, находятся в этих хлоридных фумаролах преимущественно в виде хлоридных комплексов.

Подвижность большинства рудных элементов (свинец, кадмий, барий и др.) вследствие уменьшения констант диссоциации их комплексных соединений с ростом температуры повышается, что и объясняет смещение максимумов их концентраций в надрудную приповерхностную зону эндогенных ореолов.

Состав подвижных геохимических барьеров в термальных водах, на которых происходят изменение состава форм миграции рудных элементов и переход их в твердую фазу, идентичен составу геохимических барьеров и минералого-геохимической зональности распределения рудных элементов в зоне гипергенеза. Это свидетельствует о ведущей роли кислотно-щелочных свойств среды миграции и подчиненной роли таких термодинамических параметров, как температура и давление в эволюции водных форм миграции рудных элементов и генетически связанных с ними гидротермальных изменениях вмещающих пород.

Согласно общим термодинамическим представлениям (Маракушев, 1973; Коржинский, 1973 и др.), в высокотемпературных гидротермах внутреннее равновесие устанавливается весьма быстро, так как скорости диссоциации и ассоциации комплексов металлов в гидротермальных средах очень велики. Отсутствие данных по коэффициентам активностей многих рудных элементов пока ограничивает возможность термодинамических расчетов их форм нахождения в высокотермальных водах. Поэтому в табл. 32 приведены результаты расчетов форм только миграции меди и свинца в подземных водах с температурой до 80° С. Как следует из табл. 32, в сернокислых фумарольных термах неглубокого формирования с неустойчивым режимом серы, судя по наличию тиосульфатов (табл. 33) и других промежуточных продуктов окисления серы, преобладают простые и комплексные катионы, а в глубоких щелочных гидротермах — нейтральные и отрицательные комплексы. Схематично эту гидрохимическую инверсию зарядов с глубиной и изменением кислотно-щелочных свойств среды миграции можно выразить следующим образом:



Такая инверсия зарядов форм переноса рудных элементов в процессе изменения кислотно-щелочных свойств среды (подробнее см. гл. II) имеет важные геохимические последствия. Так, в очагах разгрузки термальных вод при резком изменении кислотно-щелочных свойств среды, вызывающем изменение заряда форм миграции, происходит распад комплексных соединений металлов с последующим осаждением либо в самородном виде, либо в виде вторичных сульфидов и других труднорастворимых соединений. Ярким примером данного процесса в природных условиях, доступным для детальных минералого-геохимических исследований, являются металлонесные термальные рассолы Челекена (Лебедев, 1975) и Салтон-Си в Калифорнии (White, Anderson, Grubbs, 1963). В отличие от полураскрытых современных гидротермальных систем молодых вулканических областей, характеризующихся невысокой исходной концентрацией рудных элементов, рассолы указанных регионов содержат большие количества железа, свинца, цинка, кадмия, стронция, бария и других металлов ($n \cdot 10 - n \cdot 10^3$ мг/л), достаточные для образования самостоятельных рудных минералов.

Наиболее вероятные формы переноса меди и свинца в термальных водах

Типы термальных вод	Геохимические параметры		Основные лиганды	Преобладающие формы переноса	
	pH	Eh, В		меди	свинца
Ультракислые (хлоридные и хлоридно-сульфатные) фумарольные	<1	>0,9	Cl ⁻ , I ⁻ , Br ⁻ , HSO ₄ ⁻	CuCl ⁺ , CuCl ₂ ⁰ , CuHSO ₄ ⁺ , Cu ²⁺ , CuBr ⁺ , CuBr ₂ ⁰ , CuI	PbCl ⁺ , PbCl ₂ ⁰ , Pb ²⁺ , PbBr ⁺ , PbI ⁺ , PbHSO ₄ ⁺
Кислые (сульфатные и сульфатно-хлоридные) фумарольные	1—4,5	0,7—0,9	SO ₄ ²⁻ , HSO ₄ ⁻ , Cl ⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻	CuSO ₄ ⁰ , CuHSO ₄ ⁺ , Cu ²⁺ , CuCl ⁺ , CuS ₂ O ₃ ²⁻	PbSO ₄ ⁰ , PbHSO ₄ ⁺ , Pb ²⁺ , PbCl ⁺ , PbS ₂ O ₃ ⁰
Слабокислые (сульфатно-гидрокарбонатные) азотные	4,5—6,9	0,5—0,7	SO ₄ ²⁻ , HCO ₃ ⁻	CuHCO ₃ ⁺ , CuSO ₄ ⁰ , CuCO ₃ ⁰	Pb(S ₂ O ₃) ₂ ²⁻ , PbHCO ₃ ⁺ , PbSO ₄ ⁰ , PbCO ₃ ⁰
Слабощелочные (гидрокарбонатные, хлоридные и др.)	7,1—7,5	0,25—0,5	HCO ₃ ⁻ , OH ⁻ , Cl ⁻	CuHCO ₃ ⁺ , CuCl ⁺ , CuOH ⁺	PbHCO ₃ ⁺ , Pb(OH) ⁺ , PbCl ⁺
Сильнощелочные (гидрокарбонатно-карбонатные)	7,5—10,0	0,15—0,25	CO ₃ ²⁻ , HCO ₃ ⁻ , OH ⁻	Cu(CO ₃) ₂ ²⁻ , CuCO ₃ ⁰ , CuOH ⁺	Pb(CO ₃) ₂ ²⁻ , PbCO ₃ ⁰ , PbOH ⁺
Ультращелочные (карбонатно-кремнистые)	>10,0	0,15—0,3	CO ₃ ²⁻ , OH ⁻ , H ₃ SiO ₄ ⁻	HCuO ₂ ⁻ , CuSiO ₄ ²⁻ (?), Cu(CO ₃) ₂ ²⁻	HPbO ₂ ⁻ , PbSiO ₄ ²⁻ (?), Pb(CO ₃) ₂ ²⁻
Слабокислые и слабощелочные (сероводородно-гидросульфидные)	5,5—9,5	<0,15	HS ⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻ , SO ₄ ²⁻	Cu ⁺ , Cu(HS) ₂ ⁰ , Cu(HS) ₄ ²⁻ , Cu(S ₂ O ₃) ₂ ²⁻	Pb(HS) ₂ ⁰ , Pb(HS) ₃ ⁻ , Pb(S ₂ O ₃) ₂ ²⁻
Кислые углеводородные рассолы	3,0—5,5	<0	Cl ⁻ , Br ⁻	CuCl ₃ ²⁻ , CuCl ₃ ⁻ , CuCl ₄ ²⁻ , CuBr ₄ ²⁻ , CuI ₂ ⁻	PbCl ₃ ²⁻ , PbCl ₃ ⁻ , PbCl ₄ ²⁻ , PbBr ₄ ²⁻ , PbI ₂ ⁻

Сопоставление содержаний различных видов серы и рудных элементов в fumarольных термах Узона

Температура, °С	pH	Eh, В	Минерализация, г/л	Содержание, мг/л		Содержание, мкг/л					
				H ₂ S	S ₂ O ₃ ²⁻	Cu	Zn	Ag	Hg	Pb	Cd
32	4,7	310	1,36	4,5	8,4	400	380	11,2	Не обн.	46,2	2
75	4,9	200	1,69	1,5	1,4	370	250	Не обн.	5	2,2	1,8
76	6,9	(-60)	1,45	2,0	16,8	Не обн.	Не обн.	То же	12,5	0,9	2
56	5,7	-170	1,58	1,5	2,8	То же	То же	7,5	4	2,1	0,9
58	7,1	-30	0,08	1,4	1,4	80	50	10	Не обн.	1,6	4,3
70,5	6,3	-110	0,17	2,4	1,4	Не обн.	Не обн.	10	Сл.	6	8
76	6,3	-260	0,89	7,6	1,4	То же	То же	15	Не обн.	3,2	3
82	5,7	-180	2,0	3,4	30,8	400	250	10	Сл.	0,9	1,6
86	5,2	-70	0,66	1,9	23,8	Не обн.	Не обн.	Не обн.	»	3	1,5
72	5,8	-120	1,94	0,7	1,4	2	То же	То же	Не обн.	1,3	1
80	5,7	-80	0,6	0,7	1,4	Не обн.	»	7,5	2,5	18,1	9,7
92	5,6	-170	1,9	3,4	23,8	50	60	11,2	Сл.	0,9	2,1
91	5,4	-40	3,1	9,4	40,6	Не обн.	Не обн.	11,2	Не обн.	2,2	9,3

Подавляющее большинство глубоких металлоносных термальных вод имеет хлоридный натриево-кальциевый или хлоридный кальциево-натриевый состав и околонеутральную (pH 5,7—7,2) реакцию, которая обусловлена, с одной стороны, понижением величины констант диссоциации кислот и оснований с ростом температуры, а с другой, — низким давлением паров серы при высоких температурах. В то же время распространение до 1—1,5 км сульфатно-хлоридных натриево-кальциевых высокотермальных (до 170° С) гидротерм (Больше-Банские и др.) указывает на возможность переноса в них металлов частично

Таблица 34

Наиболее распространенные неорганические формы миграции рудных элементов в термальных водах областей современного вулканизма

Геохимическая обстановка	Геохимические параметры			Преобладающие формы водной миграции	
	Газы	pH	Eh, В	металлов	металлоидов
Окислительно-восстановительная (фумарольная)	SO ₂ , SO ₃ , H ₂ S, CO ₂	<5	>0,7	Me ⁺ , MeL ⁿ⁺ _m ^{>} >MeL ⁰ _m	H _n MeO ⁰ _n ^{>} >HMeO ⁿ⁻ _m
Переходная (бескислородная) слабовосстановительная, средне-температурная	N ₂ CO ₂	7—9	0,15—0,7	MeL ⁰ _m ^{>} >MeL ⁿ⁻ _m ^{>} >MeL ⁿ⁺ _m	HMeO ⁿ⁻ _m ^{>} >MeO ⁿ⁻ _m ^{>} >H _n MeO _m
Восстановительная, высокотемпературная	CO ₂ , C _n , H _m , H ₂ S, N ₂	5,5—6,0	<0,15	MeL ⁰ _m ^{>} MeL ⁿ⁺ _m ^{>} >MeL ⁿ⁻ _m	MeO ⁿ⁻ _m ^{>} >HMeO ⁿ⁻ _m

в сульфатной форме. В общем виде вертикальная геохимическая зональность гидротермальных систем отличается растянутостью нижней высокотемпературной хлоридной зоны с преимущественно галогенидными формами миграции рудных и петрогенных элементов (MeCl^0 , MeCl^{n+} , MeCl^{n-} , MeF^{n-}) и сжатостью верхних карбонатной (MeCO_3^0 , $\text{Me}(\text{CO}_3)_n^{m-}$) и сульфатной (MeSO_4^0 , $\text{Me}(\text{SO}_4)_n^m$ и др.) зон.

Вблизи активных вулканических очагов рудные элементы образуют наиболее разнообразный спектр форм: от простых (Me^+) и комплексных катионов (MeL_m^{n+}) до простых (Me^-) и сложных (MeL_m^{n-}) анионов (табл. 34). В субтермальных (до 100°C) сульфатных fumarолах преобладают тиосульфатные (MeS_2O_3^n), сульфидные (MeS_m^n) и гидросульфидные комплексы (MeHS_m^n) металлов. С глубиной доля сернистых соединений уменьшается в общем балансе форм. Их сменяют гидроксокомплексные, карбонатные и хлоридные формы. В табл. 32 на примере меди и свинца показано изменение их соотношений в зависимости от состава и концентрации комплексообразующих лигандов. Таким образом, эволюция форм нахождения рудных элементов в гидротермальных системах, как и в зоне гипергенеза, имеет четко выраженную направленность. Активные вулканические очаги здесь выполняют примерно такую же роль катализатора процессов рассеяния, перераспределения и накопления рудного вещества, как и интенсивно окисляющиеся древние сульфидные залежи. Горизонтальная минералого-геохимическая зональность рудных элементов в вулканогенных породах отражает гидрохимическую зональность пластово-трещинных, а вертикальная — восходящих трещинно-жильных подземных вод.

Глава V

ПРИРОДА ЗОНАЛЬНОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ РУДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ГЕОХИМИЧЕСКИХ ОРЕОЛАХ РУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

До недавнего времени анализ геохимической зональности рудных полей, за исключением урановых месторождений, базировался на опробовании с поверхности, что не давало возможности выяснить закономерность распределения рудных элементов на разных интервалах глубины. В целях восполнения этого пробела в пределах известных рудных полей и на прилегающих поисковых участках проведены детальные исследования зональности эндогенных и экзогенных ореолов рудных тел путем поинтервального опробования глубоких скважин. В результате этих исследований для основных типов оруденения установлен ряд зональности элементов-индикаторов, позволяющий оценивать наличие рудных тел на глубине и уровень их эрозионного среза.

Зональность всех типов геохимических ореолов обусловлена последовательностью осаждения рудных элементов из растворов на стадии формирования (первичные ореолы) и разрушения (вторичные ореолы) рудных тел. Различия термодинамических условий миграции рудных элементов на этих стадиях не могли не отразиться на положении некоторых элементов-индикаторов рудных тел в рядах зональности их ореолов. Рассмотрению основных факторов формирования зональности различных типов геохимических ореолов, их пространственной и генетической связи и посвящена настоящая глава.

ФАКТОРЫ ФОРМИРОВАНИЯ ЗОНАЛЬНОСТИ СОВРЕМЕННЫХ ВОДНЫХ ОРЕОЛОВ РАССЕЯНИЯ РУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Появление зональности в распределении рудных элементов в подземных водах происходит под влиянием разнообразных природных факторов, среди которых главными являются: 1) физико-химические условия среды миграции; 2) геоморфологические условия; 3) фильтрационные свойства и петрохимический состав водовмещающих пород; 4) современные и палеогидрогеологические условия развития рудоносных структур.

Изменение кислотно-щелочных свойств среды определяет подвижность рудных элементов вследствие перемены их валентности, состава форм миграции, гидролизуемости и т. п. Как следует из гл. II, наиболее благоприятными для растворения, переноса и накопления рудных элементов являются сернокислая и сильнощелочная среды, для которых характерны самые низкие и самые высокие значения pH и Eh (рис. 27). Наименее благоприятна для миграции и концентрирования рудных элементов нейтральная гидрохимическая среда с pH 6,5—7,5 и Eh 0,2—0,4 В.

Соотношение и зональность распределения рудных элементов в геохимических ореолах, особенно вторичных, зависит в большой мере от расположения рудных тел по отношению к местным базисам эрозии. При их залегании выше последних (рис. 28, I) образуются наиболее контрастные поликомпонентные

водные и солевые ореолы рассеяния. Рудные тела, залегающие ниже местных базисов эрозии, сопровождаются менее контрастными ореолами рассеяния, в которых наиболее подвижны элементы анионогенной группы миграции (рис. 28, II, III, IV).

При высокой степени раздробленности и выветрелости даже самых труднорастворимых алюмосиликатных пород общая минерализация

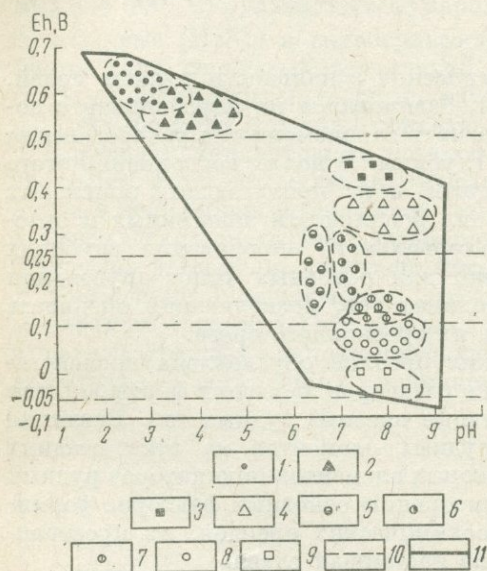


Рис. 27. Диаграмма гидрохимических полей рудных месторождений в координатах рН—Еh

1 — интенсивно окисляющихся медноколчеданных; 2 — интенсивно окисляющихся полиметаллических; 3 — слабоокисляющихся молибденовых; 4 — слабоокисляющихся вольфрамовых; 5 — слабоокисляющихся медноколчеданных; 6 — слабоокисляющихся полиметаллических; 7 — почти неокисляющихся медноколчеданных; 8 — почти неокисляющихся полиметаллических; 9 — почти неокисляющихся молибденовых; 10 — границы геохимических обстановок; 11 — поле наиболее распространенных колебаний рН—Еh в подземных водах рудных полей

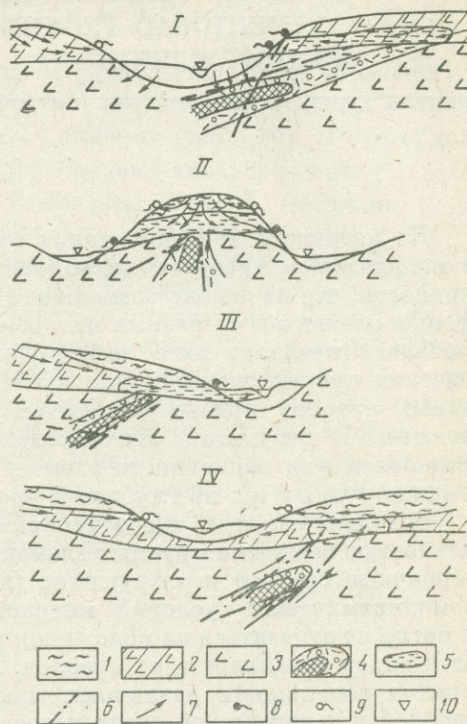


Рис. 28. Типы водных ореолов рассеяния скрытого оруднения и гидрогеологические условия их проявления в природных водах

1 — надрудные рыхлые образования; 2 — кора выветривания; 3 — рудовмещающие породы; 4 — рудное тело с эндогенным ореолом; 5 — водный ореол; 6 — разрывные тектонические нарушения; 7 — направление потока; 8 — открытые очаги разгрузки ореольных вод; 9 — открытые очаги разгрузки фоновых вод; 10 — местный базис эрозии. Типы месторождений по гидрогеологическим условиям залегания: I — долинный, II — водораздельный, III — склоновый, IV — трещинный

и щелочность ореольных вод увеличиваются, что снижает подвижность элементов-индикаторов катионогенной группы (медь, свинец, ртуть и др.), сорбирующихся на поверхности тонкодисперсных глинистых минералов. Оставшиеся в растворе комплексные соединения рудных элементов переносятся на разные расстояния в соответствии с их устойчивостью в данной геохимической обстановке. Влияние литологии пород на состав подземных вод наиболее интенсивно проявляется в верхней трещиноватой зоне активного водообмена, уменьшаясь с глубиной по мере падения скорости движения вод и пористости пород.

Зональность геохимических ореолов определяется как современными, так и палеогидрогеологическими условиями, отображающими обстановку накопления и рассеяния рудных элементов в процессе формирования и последующего разрушения рудных месторождений. Наиболее детально они изучены в рудных районах Южного Урала, где образование геохимической зональности рудных полей началось в палеозое. В мезозойский период верхние части сульфидных залежей подвергались интенсивному воздействию агрессивных грунтовых вод, что в конечном итоге привело к образованию мощных зон окисления и протяженных ореолов рассеяния в поверхностных и неглубоких подземных водах в коре выветривания рудовмещающих пород.

На участках глубоких разрывных нарушений подземные воды, содержащие свободный кислород, проникали под экран диабазов и мезокайнозойских глин на значительную глубину. Эпигенетические изменения осадочных пород в четвертичный период проявились на Южном Урале менее широко, чем в мезозойский, судя по размерам вторичных ореолов рассеяния медноколчеданных месторождений. Тем не менее и в четвертичных рыхлых отложениях зональность последних выражена достаточно отчетливо для обнаружения погребенных окисляющихся залежей.

ОСНОВНЫЕ ПОКАЗАТЕЛИ ЗОНАЛЬНОСТИ ВТОРИЧНЫХ ОРЕОЛОВ РАССЕЯНИЯ РУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Выявление рядов зональности в экзогенных литохимических и водных ореолах рассеяния рудных тел производится с помощью различных геохимических показателей. Наиболее распространенными из них являются разнообразные коэффициенты миграции и коэффициенты обогащения. Так, Н. А. Росляков (1970) для установления подвижности рудных элементов в зоне гипергенеза применял отношение их средних содержаний в окисленных породах к содержанию в неокисленных коренных образованиях. Статистически и экспериментально определена подвижность рудных элементов в зоне гипергенеза сульфидных месторождений Урала А. И. Гавришиным (1974). На основании сопоставления выноса рудных элементов грунтовыми водами из вмещающих пород и рудных минералов им установлен следующий ряд зональности (по убыванию миграционной способности):

Ag — Mn — Zn — Pb — Ni — Mo — Co — S — Ti — Cu.

А. И. Перельман анализирует подвижность рудных элементов в зоне гипергенеза с помощью расчетов коэффициентов водной миграции. Наиболее высоким коэффициентом миграции ($K_x > 10$) в окислительной обстановке, по его расчетам (1972), обладают фтор, стронций, цинк, молибден, селен; средней подвижностью ($K_x = 1-10$) — медь, литий, марганец, рубидий, никель, кобальт, цезий, мышьяк; наименее подвижны алюминий, железо, титан, ниобий, бериллий, олово, редкие земли ($K_x < 1$). В сероводородной восстановительной обстановке большая часть этих элементов-индикаторов рудных месторождений, за исключением редких щелочных металлов, имеет в зоне гипергенеза низкий коэффициент водной миграции ($K_x = 0,5-0,1$). Можно было бы привести значительно больше примеров различной оценки подвижности рудных элементов, однако и так ясно, что назрела необходимость выбора количественного показателя, приемлемого для различных геохимических обстановок миграции.

Таким универсальным показателем подвижности элементов в палеогидротермах, формирующих зональность первичных ореолов, является относительная удаленность максимумов концентраций рудных элементов от рудного тела (Григорян, 1974). Однако, поскольку эти максимумы могут повторяться и совпадать, целесообразно при оценке подвижности элементов в различных геохимических средах (твердые, жидкие, газообразные) учитывать также расстояния их наиболее удаленных аномальных концентраций от известного или предполагаемого источника рассеяния рудного вещества.

СОПОСТАВЛЕНИЕ ЗОНАЛЬНОСТИ ГЕОХИМИЧЕСКИХ ОРЕОЛОВ

Распределение рудных элементов в различных геохимических ореолах обычно прослеживается в двух направлениях: продольном (по отношению к основному движению современных или древних ореольных вод) и поперечном.

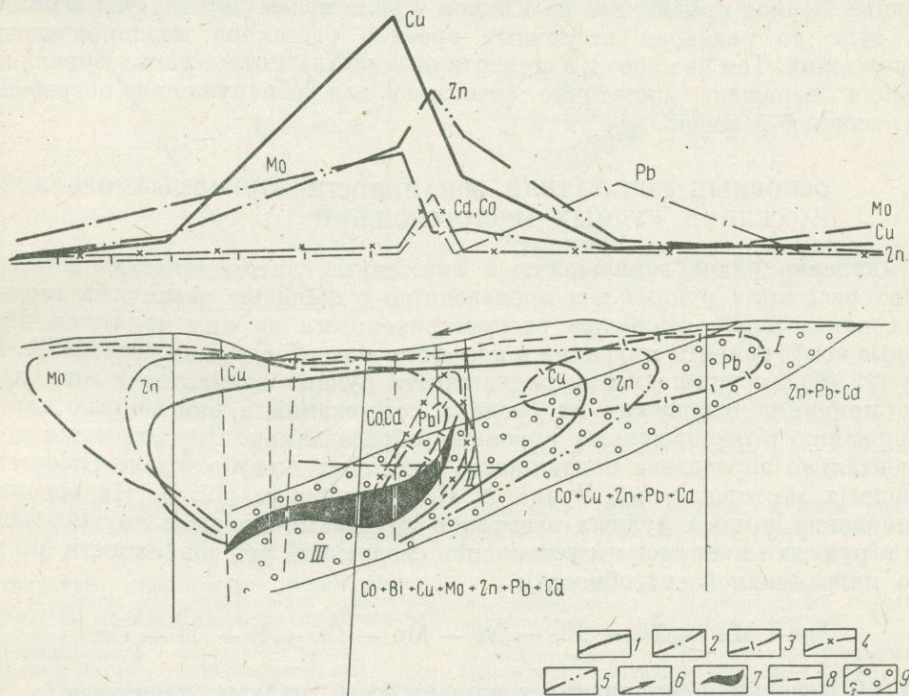


Рис. 29. Геохимическая зональность водных и эндогенных ореолов (на примере скрытого медноколчеданного оруденения)

Контуры водных ореолов: 1 — меди; 2 — молибдена; 3 — свинца; 4 — кадмия и кобальта; 5 — цинка. 6 — направление движения ореольных вод в коре выветривания рудовмещающих пород; 7 — рудная залежь; 8 — уровень грунтово-трещинных вод; 9 — эндогенный ореол. Зоны: I — надрудная, II — околорудная, III — подрудная

Применительно к водным ореолам рассеяния выделяют горизонтальную и вертикальную зональность. Последняя выражается в изменениях концентраций химических элементов на разных интервалах глубины, позволяющих прогнозировать наличие рудной минерализации под мощным покровом надрудных образований.

Сопоставление гидрогеохимической зональности рудных полей (рис. 29, 30) в гипергенных и гидротермальных условиях показало, что наряду с чертами

сходства между ними существуют и определенные различия. Так, одинаково хорошо мигрируют в широком диапазоне давлений и температур цинк, мышьяк, бор, фтор. Наименее подвижны при всех условиях кобальт и висмут.

Контрастные ореолы в разных геохимических средах образуют свинец, кадмий, ртуть, золото, вольфрам, рубидий, цезий, бериллий. Миграционная

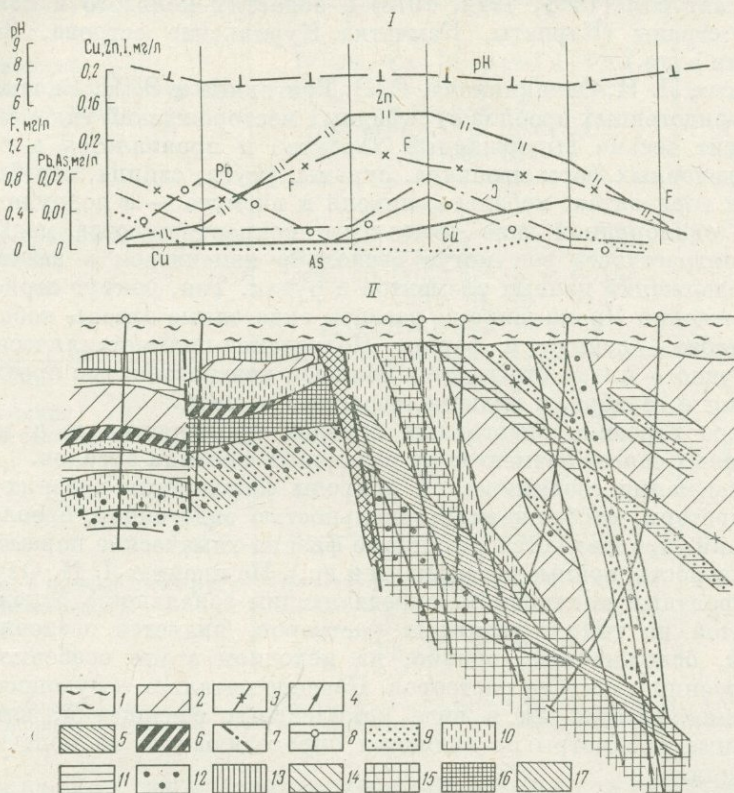


Рис. 30. Геохимическая зональность водного (I) и эндогенного (II) ореолов скрыто-пегребенной медноколчеданной залежи (Южный Урал)

1 — делювиальные глины и суглинки; 2 — туфы и туфобрекчи порфиров, дацитов, альбитофиров; 3 — дайки порфиров; 4 — дайки диабазов и андезитов; 5 — рудное тело; 6 — порфириты и диориты; 7 — тектонические нарушения; 8 — скважины. Содержание (в %) в породах (по Э. Н. Баранову): 9 — Си 0,02; 10 — Pb 0,007; 11 — Ba 0,1; 12 — Co 0,002; 13 — Zn + Pb; 14 — Cu + Pb; 15 — Cu + Zn + Pb; 16 — Zn + Pb + Ba; 17 — Cu + Zn + Pb + Ba

способность этих элементов резко увеличивается в зоне повышенных температур и давлений в связи с ростом концентраций хлоридных анионов-лигандов, образующих высокорастворимые комплексы со многими металлами. Менее контрастными свойствами миграции в разных геохимических обстановках отличаются медь, молибден, серебро, никель, олово. Обычно они занимают промежуточное положение в рядах зональности элементов-индикаторов рудных тел как в зоне гипергенеза, так и в зоне повышенных температур и давлений.

Одним из путей выяснения геохимической природы формирования рудообразующих гидротерм является сопоставление зональности эндогенных ореолов гидротермальных месторождений и современных гидротермальных систем

подземных вод. К настоящему времени уже накоплен необходимый фактический материал для установления зональности макро- и микрокомпонентного состава термальных вод районов потухшего и активного вулканизма до глубины 800—1000 м (Барнс, Эллис, 1970; Бартон, Скиннер, 1970; Уайт, 1970). Закономерности распределения рудных элементов и зональность природных гидротерм прослежена автором (1968, 1972, 1973) в областях молодого и современного вулканизма страны (Карпаты, Камчатка, Курильские острова, Забайкалье, Средняя Азия и др.).

По данным Л. Н. Овчинникова, С. В. Григоряна и Э. Н. Баранова (1973), зональность эндогенных ореолов сульфидных месторождений гидротермального генезиса носит весьма выдержанный характер и проявляется в накоплении бария, определенных форм мышьяка, сурьмы, ртути, свинца, серебра и цинка в надрудных горизонтах; кобальта, никеля и висмута — в подрудных. В промежуточной околорудной зоне чаще всего концентрируются медь и олово. Состав и контрастность зон могут несколько изменяться в зависимости от исходных содержаний данных элементов в рудах. Так, вокруг серноколчеданных месторождений Урала широко развиты эндогенные ореолы кобальта и молибдена, слабее — свинца и бария. Колчеданно-полиметаллические месторождения Рудного Алтая отличаются большей контрастностью ореолов цинка, свинца, бария и серебра, а медноколчеданные — меди.

Зональное строение эндогенных ореолов проявляется и в изменениях корреляционных связей элементов на различных уровнях ореолов.

Для объяснения геохимической природы зональности древних рудообразующих гидротерм, отображаемой зональностью эндогенных ореолов рудных месторождений, привлекаются различные физико-химические параметры (электроотрицательность, ионные потенциалы и др.). По мнению Л. Н. Овчинникова, наиболее вероятным механизмом, определяющим зональность отложения рудных элементов из гидротермальных растворов, является осадочно-хроматографический, осложненный, однако, на исходном этапе особенностями внутреннего строения и состава растворов. Перенос металлов в рудоносных гидротермах рассматривается им в виде комплексных соединений, для которых вышеуказанные параметры не являются определяющими на конечной стадии рудоотложения.

В обобщенном виде ряды зональности в направлении движения от подрудных сечений к надрудным представлены в табл. 35.

Многие исследователи (Хелгесон, 1967 и др.) не без основания считают, что осаждение металлов начинается главным образом на стадии разрушения растворимых комплексов до свободных ионов под влиянием различных геохимических процессов: дегазации, окисления, ионного обмена, падения температуры и др. Свободные ионы, соединяясь с присутствующими в природных растворах лигандами (S^{2-} , CO_3^{2-} , F^- , Cl^- , Br^- , I^- , SO_4^{2-} и др.), образуют как легкорастворимые, так и труднорастворимые соединения.

Состав неорганических комплексных соединений некоторых элементов-индикаторов сульфидных руд в гидротермальных растворах (свинец, стронций и др.) в диапазоне температур от 25 до 300° С уже установлен советскими (Наумов и др., 1974; Ходаковский и др., 1968) и зарубежными исследователями.

Согласно приводимым константам устойчивости, большая часть металлов образует легко растворимые комплексные соединения с хлором — основным анионом термальных вод и газожидких включений в минералах. Высокой устойчивостью и растворимостью характеризуются хлоридные и карбонатные комплексы ртути, цинка, свинца, бария, меньшей — хлоридные комплексы

Ряды зональности основных элементов-индикаторов сульфидных месторождений в различных типах геохимических ореолов

Геохимический тип и среда развития ореолов	Обобщенные ряды зональности (рудное тело → ореол)	Авторы
<p>1. Гидрохимические</p> <p>а) в грунтовых и поверхностных водах зоны гипергенеза</p> <p>б) в глубоких термальных водах зоны катагенеза</p>	<p style="text-align: center;">→</p> <p>W—Be—Co—Bi—Au—Cd—Pb— —As_{ап}*—Sn—Hg—Ni—Cu—As_с— —Mo—Ag—Zn (при pH 5,5—7,5, Eh от +0,2 до +0,4 В)</p> <hr/> <p style="text-align: center;">→</p> <p>Be—Co—Bi—Cu₁—Au—Ni—Sn— —Mo₁—Cu₂—Ag—Mo₂—W—Zn— —Pb—Cd—Mn—Sb, As, F, B, Hg— —Li, Rb, Cs (при pH 5,5—6,5; Eh < 0В)</p>	<p>Г. А. Голева (1968, 1973)</p>
<p>2. Литохимические</p> <p>а) вторичные солевые (в осадочных породах)</p> <p>б) первичные (в изверженных рудомещающих породах)</p>	<p style="text-align: center;">→</p> <p>W—Be—Au—Bi—Co—Cd—Sn— —Ni—Cu—Pb—As—Mo—Ag—Zn— —Ba—Mn</p> <hr/> <p style="text-align: center;">→</p> <p>W—Be—Sn_к—Mo₁—Co—Ni—As_{ап}— —Bi—Cu_х—Sn_{ст}—Au—Zn—Ag— —Pb—Cd—Mo₂—Cu_с—As_с—Sb— —Ba—Hg—Li, Rb, Cs</p>	<p>А. И. Перельман (1972, 1974), Н. А. Читаева, Г. А. Голева (1972)</p> <p>С. В. Григорян (1974) Л. Н. Овчинников и др. (1973)</p>

* Индексы характеризуют основную минералогическую форму нахождения данного элемента в ореоле: ап—арсенопирит; б—блеклая руда; к—касситерит; х—халькопирит; ст—станнин.

кобальта и висмута, что находит отражение в зональности эндогенных ореолов. Однотипность зональности последних обусловлена, на наш взгляд, единой направленностью изменений химического и газового составов гидротермальных растворов по направлению к своим очагам разгрузки.

О слабом различии между стехиометрическими соотношениями рудных элементов в эндогенных ореолах рудных месторождений и в современных водных ореолах рассеяния рудных тел в зоне высоких температур и давлений свидетельствует поразительное сходство их зональности.

Во многих разрезах рудных полей отмечается смена зоны сульфатных соединений бария вверх по восстанию эндогенных ореолов (продольная зональность) зоной карбонатов. С гидрогеохимической точки зрения такая зональность вызвана дегазацией углекислых палеогидротерм в верхней надрудной зоне, сопровождаемой осаждением труднорастворимых карбонатов и сульфатов кальция. В этих солях, а также в осадке слаборастворимых двойных сульфатных солей натрия отмечается концентрирование легколетучих соединений (бор, фтор, литий, цезий, рубидий, германий и др.). Содержание этих же элементов в водной фазе в несколько раз ниже. Наименьшую тенденцию к осаждению из термальных вод проявляют мышьяк и сурьма, что объясняет их положение

в надрудной зоне эндогенных ореолов. Концентрация мышьяка в осадках и в термальной щелочной воде почти одинакова.

В железистых осадках (ярозит, лимонит и др.) из сернокислых гидротерм фумарольного типа накапливается преимущественно халькофильная группа тяжелых металлов (медь, свинец, никель, кобальт и др.). В менее значительных количествах с гидроокислами железа соосаждаются цинк, марганец, фосфор и другие анионогенные элементы. Минералогические скопления сульфатов бария и кальция (барит, ангидрид и др.) как в верхних, так и в нижних частях разреза сульфидных месторождений можно объяснить смещением хлоридных и сульфатных рудоносных растворов на разных интервалах глубин. Возможность формирования сульфатных терм до глубины 1500—1800 м подтверждается наличием на Камчатке Больше-Банного месторождения щелочных сульфатно-хлоридных и сульфатных гидротерм, обогащенных разнообразным комплексом рудных элементов.

На зональность современных и древних гидротерм большое влияние оказывают вулканические и термометаморфические процессы. Химический состав вод приобретает специфические черты: в них появляются высокотемпературные галоидные и сернистые газы, увеличивается концентрация углекислого газа и легколетучих микрокомпонентов. Наибольшей подвижностью и наименьшей зависимостью от состава анионов-лигандов и кислотно-щелочных свойств среды обладают легколетучие галоиды (мышьяк, бор, фтор, иод, бром) и редкие щелочи (литий, рубидий, цезий), «отгоняющиеся» от своих источников на максимальные расстояния.

В обобщенном виде зональность распределения рудных элементов в экзогенных и эндогенных ореолах рудных (преимущественно сульфидных) месторождений охарактеризована в табл. 35.

Из табл. 35 следует, что между зональностью водных и солевых ореолов в зоне гипергенеза рудных месторождений, как и между рядами зональности элементов-индикаторов в глубоких термальных водах и эндогенных ореолах, имеется большое сходство. Для гипергенных ореолов оно наиболее отчетливо проявляется в пределах рудных полей с окисляющимися сульфидными залежами. В околорудных зонах солевых и водных ореолов рассеяния этих месторождений обычно концентрируются вольфрам, бериллий, кобальт, висмут, свинец, кадмий, золото и другие слабоподвижные в зоне гипергенеза рудные элементы. Промежуточную зону чаще всего составляют медь, молибден, олово, сурьма. Внешнюю (периферийную) зону образуют, как правило, цинк, серебро, фтор, бор, иод и другие подвижные элементы.

Место каждого элемента-индикатора в ряду зональности любого типа оруденения определяется главным образом устойчивостью его основной формы миграции в конкретных диапазонах изменения кислотно-щелочных свойств среды, составом и концентрациями наиболее сильных лигандов-комплексобразователей.

Непостоянством в рядах зональности характеризуются элементы с переменной валентностью (медь, мышьяк, молибден, золото и др.), отличающиеся наибольшим разнообразием форм переноса и осаждения на различных геохимических барьерах (карбонатный, сульфатный, кремнистый, железистый, органический и др.). Сходство зональности элементов-индикаторов в эндогенных ореолах (палеогидротермах) и в современных термальных водах объясняется высокой устойчивостью комплексных соединений металлов в широком диапазоне температур (25—300° С). По мере возрастания температуры их константы устойчивости, как правило, увеличиваются. Влияние последней осо-

бенно заметно сказывается на подвижности свинца, вольфрама, кадмия, сурьмы, золота и мышьяка. С увеличением температуры они перемещаются в рядах зональности геохимических ореолов вправо — в надрудную (внешнюю применительно к водным ореолам) зону.

Для выяснения направленности изменения подвижности основных рудообразующих элементов в зависимости от глубины и температуры автором были сопоставлены величины соотношений меди, цинка и свинца в близких по составу газо-жидких включениях рудных минералов (Реддер, 1970; Сущевская, 1976) и в углекислых хлоридных термальных водах.

Результаты сопоставления показаны на рис. 31, из которого следует, что по мере увеличения температуры отношение свинца к меди в обеих фазах уменьшается вследствие опережающего нарастания концентрации последней с глубиной. Отношение же цинка к свинцу вследствие более быстрого увеличения содержаний цинка с глубиной отчетливо возрастает.

Одинаковая направленность изменений отношений основных рудообразующих металлов в углекислых термальных водах и в газо-жидких включениях близкого химического состава (табл. 36) свидетельствует о сходстве геохимической тенденции к накоплению рудных элементов в современных и палеогидротермальных системах.

Существует немало объяснений механизма формирования зональности эндогенных ореолов, отображающих последовательность осаждения

рудных элементов из рудоносных палеогидротерм. Так, по мнению Л. Н. Овчинникова и др. (1973), поразительная однотипность эндогенных ореолов рудных месторождений обусловлена стандартностью химического состава рудообразующего раствора и, в частности, постоянством его анионной составляющей, свидетельствующим «о весьма узком диапазоне изменений физико-химических параметров рудообразования во времени и пространстве, оказывающихся к тому же мало зависимыми от геологической среды».

С точки зрения А. А. Маракужева и др. (1971), основной причиной зонального распределения рудных элементов в эндогенных ореолах является неодинаковое химическое сродство ионов металлов к сере и кислороду, а также изменение кислотно-щелочных свойств среды миграции. Чем выше потенциалы ионов серы и кислорода (μS^{2-} , μO^{2-}), тем устойчивее катионы металлов в гидротермальных растворах. В бедных серой сильнощелочных растворах они предполагают нахождение меди, кадмия, марганца, свинца, олова, железа и никеля преимущественно в виде следующих комплексных анионов: HCuO_2^- , NHgO_2^- , HCdO_2^- , HMnO_2^- , HZnO_2^- , HPO_2^- , HSnO_2^- , HFeO_2^- , HNiO_2^- .

В кислых гидротермальных рудоносных средах с высокой активностью ионов серы более устойчивы простые и комплексные катионы металлов (Sn^{4+} , Sb^{3+} , Mn^{3+} , V^{3+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , HWO_3^+ и др.). Приведенные выше результаты наших исследований форм нахождения рудных элементов в зоне

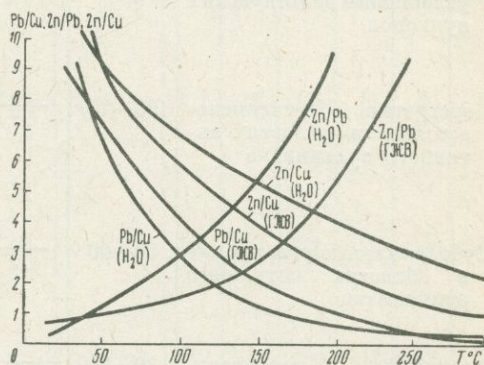


Рис. 31. Изменение соотношения основных рудообразующих элементов в современных гидротермах (H₂O) и газо-жидких включениях (ГЖВ)

Сравнительная характеристика металлоносности напорных гидротерм и газо

Геохимический тип гидротерм и включений в минералах	Температура, °С	pH Еh, В	Минерализация, г/л	Преобладающие макроионы	Основные формы нахождения металлов
<i>Гидро</i>					
Фумарольные сернисто-углекислые действующих вулканов	100—150	$\frac{0,5-3,5}{0,8-1}$	5—70	$\frac{Cl, SnO_m}{H, NH_4, Fe}$	Me^{n+} $MeCl_m^n$ $MeSnO_m$ $HnMeO_m$
Перегретые углекисло-азотные в областях активного вулканизма	100—250	$\frac{5,5-6,5}{\text{От } 0 \text{ до } -0,1}$	3—5	$\frac{Cl}{Na}; \frac{SO_4Cl}{Na}$	$MeCl_m^n$ MeF_m $MeSO_4^0$ Me^{n+}
Субтермальные углекислые в областях потухшего вулканизма	50—90	$\frac{5,8-7,5}{\text{От } 0 \text{ до } -0,1}$	35—130	$\frac{Cl}{Na}; \frac{ClHCO_3}{Na}$	$MeCl_m^n$ MeF_m $MeCO_3^0$
Метановые нефтегазонасыщенных структур	90—200	$\frac{4-6}{\text{От } -0,05 \text{ до } -0,2}$	150—300	$\frac{Cl}{Na, Ca, Mg}$	$MeCl_m^n$ $HnMeO_m^n$
<i>Газожидкие</i>					
Углекислые в высокотемпературных силикатных минералах	220—300	$\frac{5,5-9,3}{?}$	30—120	$\frac{Cl}{Na}$	$MeCl_m^n (?)$ $HnMeO_m^n (?)$
Углекислые в низкотемпературных сульфидных минералах	34—100	$\frac{5,6-6,7}{?}$	50—80	$\frac{Cl, SO_4}{Na, Ca}$	$MeCl_m^n (?)$ $MeSO_4^0 (?)$

гипергенеза и в глубоких термальных водах хорошо согласуются с выводами вышеуказанных авторов.

Менее убедительной мы считаем попытку объяснить геохимическую природу зональности эндогенных ореолов рудных месторождений направленностью изменения таких геохимических параметров, как ионная плотность, ионный потенциал, радиус гидратированных ионов, изобарно-изотермический потенциал и др. Работами многих советских и зарубежных исследователей уже давно доказано нахождение рудных элементов в холодных и гидротермальных водных средах преимущественно в виде сложных комплексных ионов (Гаррелс, 1962; Брусиловский, 1963; Хелгесон, 1967; Ходаковский и др., 1965, 1968 и др.), имеющих различные радиусы и ионные потенциалы.

По мнению Г. Л. Поспелова (1973), механизм формирования геохимических ореолов носит осадочно-хроматографический характер. Длина зоны осаждения зависит от концентрации осадителей рудных элементов. При их малой кон-

жидких включений в минералах

Соотношения средних содержаний					Максимальные содержания, мг/л					
Cu : Zn : Pb	Li : Rb : Cs	$\frac{Li \cdot 10^3}{Cl}$	$\frac{Li \cdot 10^3}{K}$	$\frac{rNa}{rCl}$	Cu	Zn	Pb	Li	Rb	Cs
<i>тёрмы</i>										
$n \cdot 10 : n \times 10 : n \cdot 10$	$n \cdot 10 : n : n \cdot 10^{-1}$	$n \cdot 10^{-1} - n$	$n \cdot 10^{-1} - n \cdot 10^{-2}$	0,05—10	51	150	32	10	1	0,3
$n \times 10^{-1} : n \times 10^{-1} : n \times 10^{-2}$	$n \cdot 10 : n : n$	$n \cdot 10^{-1} - n$	$n - n \cdot 10$	0,7—0,9	0,2	0,6	0,03	10	1	1
$n \cdot 10^{-1} : n : n \cdot 10^{-1}$	$n \cdot 10 : n : n$	$n \cdot 10^{-1} - n$	$n - n \cdot 10$	0,8—1	0,6	12	0,1	100	3,5	5
$n \cdot 10^{-1} : n : n$	$n \cdot 100 : n \times 10 : n$	$n \cdot 10^{-2} - n \cdot 10^{-1}$	$n - n \cdot 10^2$	0,6—0,8	8	540	100	312	52	17
<i>включения</i>										
$n \cdot 10 : n : 10 \cdot n$	$n \cdot 100 : n \times 10 : n$	$n - n \cdot 10$	$n - n \cdot 10$	0,6—0,9	100	400	41	1500	32	4
$n \cdot 10 : n \times 10^2 : n \cdot 10$	$n : n : n \cdot 10^{-1}$	$n - n \cdot 10$	$n - n \cdot 10$	0,6—0,8	235	570	100	6	4	1

центрации зоны растягиваются, что приводит к рассеянию рудной минерализации, а при большом содержании — к образованию сжатой колонны массивных руд с плохо выраженной геохимической зональностью.

На основании обобщения многочисленных примеров зональности эндогенных ореолов В. С. Голубевым (1975) предпринята попытка моделирования гидротермального процесса рудо- и ореолообразования на подвижном геохимическом барьере путем решения системы дифференциальных уравнений, описывающих баланс и кинетику переноса массы и энергии.

Важной особенностью условий формирования эндогенных ореолов, по его мнению, является перемещение рудного вещества вместе с гидротермальным потоком и подвижным барьером.

При совмещении в пространстве разных типов барьеров возникает несколько максимумов содержаний рудных элементов, осложняющих зональность рудных полей, а следовательно, и пространственную интерпретацию

их литохимических и водных ореолов. Благодаря непрерывности современных процессов формирования последних местоположение основных источников и участков выноса рудного вещества устанавливается с помощью определенного комплекса геохимических и гидродинамических показателей.

Гидрогеохимическая вертикальная зональность рудных полей обычно носит сложный характер (рис. 32) вследствие бокового притока кислород-содержащих вод по трещиноватым зонам, разгрузки глубоких трещинных вод в узлах пересечения разнонаправленных разломов, неоднородности состава вмещающих пород и влияния других геологических факторов. И тем не менее

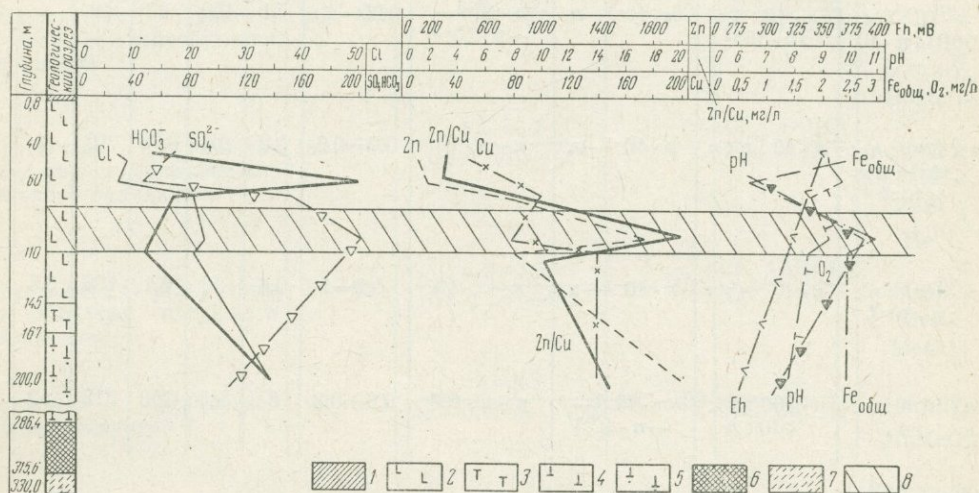


Рис. 32. Вертикальная гидрогеохимическая зональность медноколчеданного месторождения
 1 — суглинки; 2 — диабазы, спилиты и их туфы; 3 — туффиты; 4 — туфы альбитофиров и кератофиров;
 5 — альбитофиров; 6 — колчеданная руда; 7 — серицит-кварцевая порода; 8 — зона разгрузки ореольных вод по разлому, пересекающему на глубине рудное тело

общая тенденция к увеличению комплексности состава водных ореолов рассеяния по мере приближения к рудному телу выдерживается при всех значениях геохимических параметров среды миграции по причине многообразия форм переноса рудных элементов в подземных водах.

О ПРОСТРАНСТВЕННОЙ И ГЕНЕТИЧЕСКОЙ СВЯЗИ МЕЖДУ ГИДРОГЕОХИМИЧЕСКИМИ И ЛИТОХИМИЧЕСКИМИ ОРЕОЛАМИ

В связи с тем что размеры литохимических ореолов значительно превышают размеры рудных тел, гидрогеохимическая зональность рудных полей отражает в основном зональность солевых и эндогенных ореолов рудных месторождений. Взаимодействуя с эндогенными и соевыми ореолами, подземные воды выносят содержащиеся в них металлы и петрогенные элементы на различные расстояния, определяемые устойчивостью их форм миграции в конкретных условиях. Вертикальная протяженность эндогенных ореолов в пологоскладчатых структурах, пересекаемых разломами, может составлять несколько сотен метров (Григорян, 1974). Вкрест простирания рудоносных структур (поперечная зональность) размеры эндогенных ореолов обычно не превышают нескольких десятков метров.

На участках, где эндогенные ореолы достигают зоны движения агрессивных кислородсодержащих грунтовых вод, концентрация рудных компонентов в неглубоких ореольных водах более высокая, чем в глубоких трещинных водах, взаимодействующих со слабоокисляющимися рудными телами в бескислородной или восстановительной обстановках.

На распределение элементов во всех типах геохимических ореолов большое влияние оказывают литологические барьеры. Так, концентрация металлов на контактах различных по проницаемости литологических толщ во много раз превышает концентрацию этих элементов в контактирующих породах. Повышенная концентрация рудных элементов отмечается также и в гидростатически закрытых, экранированных частях рудоносных разломов.

На участках выхода на эрозионный срез, а также в зоне движения агрессивных подземных вод эндогенные ореолы подвергаются растворению, окислению и выщелачиванию, что приводит к их разубоживанию и образованию зон ожелезнения и обеления рудовмещающих пород.

Условия образования вторичных ореолов рассеяния рудных тел описаны во многих работах («Геохимия ландшафтов...», 1961; Читаева, 1965; Куликова, 1966; Саг, Несвижская, 1974; Разенкова, 1975).

В аридных районах солевые ореолы проявляются в рыхлых надрудных образованиях в результате испарительной концентрации грунтовых вод, взаимодействующих либо с рудными телами, либо с их эндогенными ореолами. Интенсивность развития солевых ореолов при этом зависит от состава и глубины залегания агрессивных грунтовых вод, определяющих высоту капиллярного поднятия.

Солевые ореолы нередко носят по отношению к рудным телам «оторванный» характер по комплексу хорошо мигрирующих в данных геохимических условиях компонентов. В зоне активного водообмена подземных вод они обычно сильно выщелочены. Наиболее интенсивное развитие вторичных ореолов в коре выветривания силикатных пород отмечается в пестроцветной гидрослюдистой части разреза коры выветривания. С гидрогеохимической точки зрения это объясняется максимальной сорбционной способностью данной части коры выветривания, аккумулирующей из грунтовых вод рудные компоненты. В связи с малой проницаемостью глинистой пестроцветной части коры выветривания процессы современного выщелачивания проявляются на ее уровне очень слабо. Солевые ореолы формируются обычно на дне современных и древних потоков, в очагах разгрузки грунтовых и глубоких напорных вод, по периферии болот, в прибрежной части озер, на участках солончаков, такыров и т. п. Анализ природы распределения рудных элементов в солевых (фильтрационных) ореолах дан в работах Р. И. Дубова (1964) и других исследователей. Установлено, что поглощение рудных элементов из вод происходит путем поверхностной или объемной сорбции, а также путем хемосорбции, сопровождающейся образованием труднорастворимых соединений. При этом поглощаются те элементы, концентрация которых в воде больше, чем величина, характеризующая равновесное состояние твердой и жидкой фаз. Эта величина, как известно, определяется рН вод, миграционной подвижностью элементов, концентрацией их в воде и в породах, температурой и давлением. Солевые ореолы отличаются повышенным содержанием элементов, накапливающихся в данных условиях водной миграции. Наиболее часто ими оказываются молибден, цинк, реже медь. Благодаря перерастворению солевых ореолов протяженность водных ореолов может возрастать до нескольких километров. Влияние солевых ореолов рассеяния на водные ореолы определяется степенью окисленности рудных мине-

ралов. Как и эндогенные ореолы, они характеризуются зональным распределением в результате последовательного осаждения из ореольных вод.

Наиболее хорошо изучена минералого-геохимическая зональность экзогенных ореолов рассеяния погребенных сульфидных месторождений Южного Урала и Восточного Казахстана. Вокруг рудных тел этих месторождений (преимущественно по основным породам) образовалась каолинит-монтмориллонитовая площадная кора выветривания, сорбирующая из ореольных вод разнообразный комплекс металлов (медь, цинк, никель, титан, хром и др.).

При электростатическом характере сорбции основное значение приобретают величина и знак электрокинетического потенциала, а также величина удельной поверхности сорбента и исходная концентрация сорбируемых ионов в растворе. По данным различных исследователей (Рожкова, Серебрякова, 1958 и др.), наибольшей удельной поверхностью, а следовательно, и сорбционной способностью среди широко распространенных в зоне гипергенеза глинистых минералов (каолинит, галлуазит, монтмориллонит и др.) обладает монтмориллонит, а наименьшей — каолинит. Однако по отношению к различным металлам они обладают избирательной сорбционной способностью. Так, мышьяк, молибден и другие элементы, мигрирующие преимущественно в анионной форме, каолинит-монтмориллонитовая кора выветривания слабо сорбирует и поэтому ореолы рассеяния этих элементов имеют в грунтовых водах рудных месторождений значительно большие размеры, чем ореолы таких более интенсивно сорбируемых тяжелых металлов, как медь, цинк, барий и свинец. Накопление молибдена, ванадия и других элементов происходит преимущественно в породах, обогащенных железом и марганцем.

В направлении движения подземных вод от погребенных окисляющихся медноколчеданных залежей обычно прослеживаются следующие зоны гипергенно измененных пород: кремнисто-опаловая, ярозитовая, алунитизации, огипсования и галлуазитизации. В этом же направлении происходит понижение кислотности вод, содержания кремнекислоты, концентрации железа, металлов и сульфат-иона. Осаждение кремнекислоты из кислых (4,5—5,5) сульфатных вод приводит к образованию кремнистоопаловой гипергенной зоны. Ярозитизированные и алунитизированные породы образуются под воздействием кислых (рН 3,5—5) сульфатных вод в результате выпадения из них гидроокислов железа и алюминия в процессе нейтрализации.

Повышение рН вод и понижение в них содержания сульфатов, двухвалентного железа и алюминия сопровождается увеличением содержания щелочных и щелочноземельных элементов (Na, K, Ca, Mg), гидрокарбонатного и хлоридного ионов.

Вместе с гидроокислами железа, алюминия и кремнекислотой из ореольных вод в их очагах разгрузки соосаждается большой комплекс элементов: молибден, серебро, свинец, цинк, медь, селен, кадмий, германий, галлий, индий и др. Вследствие этого зоны ярозитизации и алунитизации оказываются наиболее обогащенными разнообразными металлами.

По данным Л. Д. Герман (1960), с понижением кислотности ореольных вод до рН 6,5—7,5 вокруг погребенных сульфидных залежей по основным породам развивается зона галлуазитизации, обогащенная купритом, фосфатами меди и цинка, малахитом, азуритом, смитсонитом, церусситом, атакамитом, хризокolloй, каламином, самородной медью, брошантитом, фелафосситом и другими новообразованиями, устойчивыми при рН выше 5. Гипергенное омеднение отмечается также во внешней геохимической зоне на некотором расстоянии (100—150 м) от рудного тела. Это вызывает появление своеобразных «отрица-

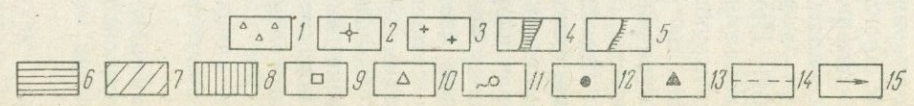
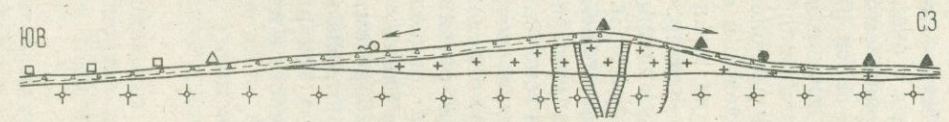
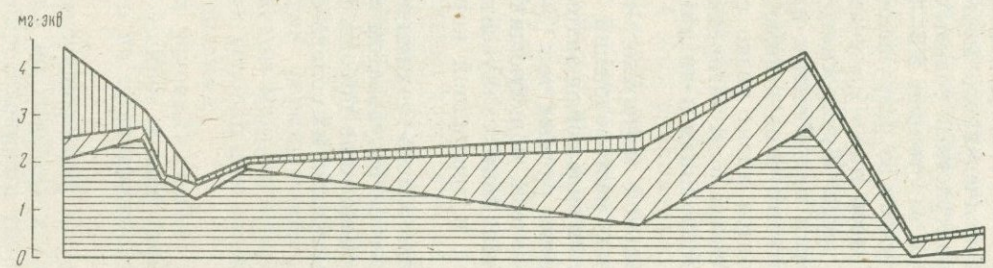
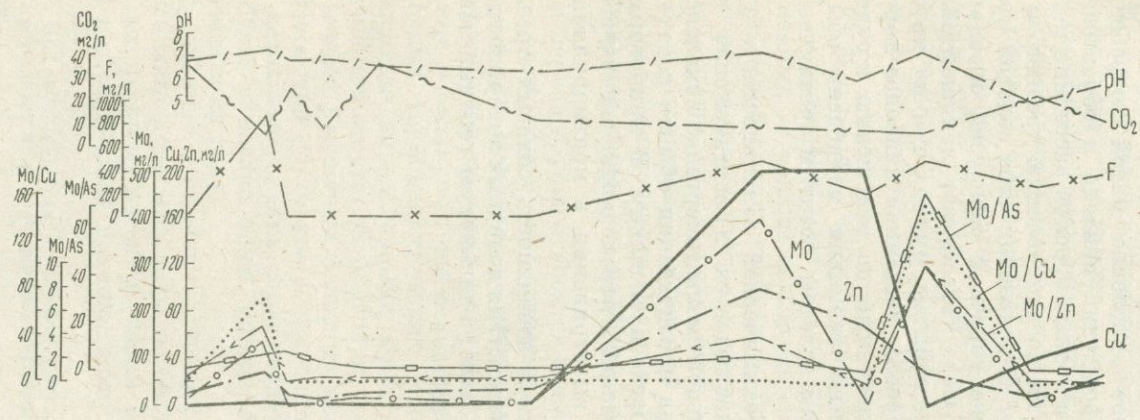


Рис. 33. Продольная гидрогеохимическая зональность одного из молибденовых месторождений Забайкалья

1 — элювиальные отложения; 2 — граниты и гранодиориты; 3 — биотитовые граниты; 4 — кварцевые порфиры; 5 — молибденовые штокверки. Содержание в водоносном грунтовом горизонте: 6 — гидрокарбонат-иона, 7 — сульфат-иона, 8 — хлор-иона. Типы водозумков: 9 — колодец, 10 — болото, 11 — родник, 12 — скважина, 13 — пункты отбора проб воды в штольне; 14 — уровень подземных вод; 15 — направление потока

тельных» гидрохимических аномалий меди в неглубоких грунтовых водах над погребенными медноколчеданными залежами. Зона омеднения обычно сопровождается омарганцеванием в связи с осаждением значительного количества марганца при нейтрализации кислых вод. На последних стадиях из ореольных вод осаждаются гипс, мирабилит, тенардит и галит, обуславливающие появление сульфатных и хлоридных гидрохимических аномалий. Если процесс нейтрализации подземных вод по направлению движения от окисляющегося погребенного рудного тела к местным базисам эрозии происходит очень интенсивно (взаимодействие с карбонатными породами), размер и контрастность водного ореола рассеяния резко сокращаются.

Не менее важную роль играют длительность процессов окисления и геоморфологические условия. Так, длительное окисление пятой погребенной залежи Гайского медноколчеданного месторождения привело к образованию протяженных и очень контрастных солевых и водных ореолов рассеяния металлов, прослеживаемых на расстоянии 2,5—3 км по направлению древнего и современного сноса продуктов ее разрушения. В почвенном слое солевой ореол рассеяния проявился здесь лишь на участке конечной разгрузки ореольных вод — в прибрежной части Купоросного озера («Геохимия ландшафтов...», 1961). При расположении погребенных или скрытых рудных тел на крутых склонах солевые и соответственно водные ореолы рассеяния наиболее хорошо мигрирующих компонентов носят резко смещенный по отношению к рудным залежам характер. Такого рода «оторванные» аномалии молибдена обычно приурочены к впадинам, долинам и низинным болотам, богатым органическим веществом (рис. 33).

Помимо горизонтальной минералого-геохимической зональности в зоне гипергенеза сульфидных месторождений наблюдается и вертикальная геохимическая зональность в виде последовательной смены гипергенно измененных пород вверх по восстанию рудных тел. Зона ярозитизации обычно переходит в зону гидроокислов железа, образующих железную шляпу. В приповерхностной части развивается зона галлуазитизации, переходящая на участках пересечения площадной и трещинной кор выветривания в монтмориллонит-каолиновые глины.

Таким образом, минералого-геохимическая зональность солевых ореолов в зоне гипергенеза является результатом воздействия холодных поверхностных и подземных вод на вмещающие породы и имеет одинаковую геохимическую направленность с изменениями их солевого состава.

Глава VI

РЕГИОНАЛЬНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАСПРОСТРАНЕНИЯ И НАКОПЛЕНИЯ РУДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ

Познание закономерностей миграции рудных элементов в глубоких термальных водах расширяет наши представления об условиях формирования гидротермальных месторождений и их эндогенных ореолов.

Гидрогеологическим и геохимическим особенностям распространения рудных элементов в термальных водах различных геологических регионов посвящен ряд работ (Аверьев, 1960; Галицын, 1973; Голева, 1973; Поляк, 1974; Крайнов, 1973; Лебедев, 1969; Нуриев, 1970; Набоко, 1963; Озерова и др., 1971; Овчинников, 1970; Павлов, 1974; Пиннекер, 1975; Посохов, 1975; Щербаков, 1968; Stoffers, Kühn, 1974; Хелгесон, 1967; Эллис, 1970; Уайт, 1970 и др.).

К сожалению, анализ пространственного соотношения металлоносных вод¹ с определенными типами региональных водоупоров и твердых полезных ископаемых за редким исключением в этих публикациях отсутствует. На наш взгляд, такой анализ необходим, поскольку одни и те же химические группы и классы вод даже в пределах одних и тех же водоносных комплексов, не говоря в целом о структурах, могут быть и обогащены, и обеднены металлами.

В соответствии с известной классификацией геологических процессов некоторые исследователи (Павлов, 1974 и др.) вполне обоснованно предлагают все виды подземных вод разделять на две большие группы: эндогенную и экзогенную.

К первой группе относятся ювенильные воды глубоких частей земной коры, подкоровых зон и магматических очагов, а ко второй — воды гидросферы и атмосферы. Наиболее распространенная и доступная для изучения экзогенная группа вод включает подземные воды двух генетических типов: инфильтрационные и седиментогенные. В зависимости от палеогидрогеологических и современных термодинамических условий формирования оба типа вод могут обогащаться определенными комплексами микроэлементов, указывающих на наличие или отсутствие благоприятных условий для накопления и длительного сохранения различных полезных ископаемых.

Несмотря на то что в природных условиях обычно происходит смешение вод, детальный анализ соотношений микро- и макрокомпонентов позволяет, как будет показано ниже, определить их принадлежность к тому или иному генетическому типу.

В отличие от предшествующих исследователей мы классифицируем подземные металлоносные воды не только по газовому и солевому составам, но и по их парагенетическим связям с определенными типами полезных ископаемых и ассоциациям накапливающихся микрокомпонентов (табл. 37). Первые

¹ Под обобщающим понятием «металлоносные воды» условно подразумеваются все типы природных вод, содержащие металлы, в количествах, превышающих их кларки в гидросфере.

Классификация металлоносных подземных вод

Основные типы вод	Подтипы вод *	Парагенетические типы месторождений	Ассоциации накапливающихся в воде микроэлементов
1. Углеводородные термальные (50—250° С) рассолы	Cl—Na—Ca Cl—Ca—Na Cl—Ca—Mg Cl—Na	Нефти и газа	Br, B, Li, I, Rb, Cs, Sr, Rb, Zn, Cu, Cd, Hg, Ag, Mn, Ba, P
2. Азотно-метановые субтермальные (до 50° С) рассолы	Cl—Na—Mg Cl—Mg—Na Cl—Mg—Ca Cl—K—Na Cl—Mg	Калийных солей	I, Br, B, Li, Rb, Cs
3. Углекислые минерализованные субтермальные (до 75° С) воды	HCO ₃ —CO ₃ —Na Cl—HCO ₃ —Na Cl—Na—Ca Cl—Na	Полиметаллические, золоторудные, ртутные, редкометалльные, мышьяково-борные, золото-серебряные, флюоритовые и другие типы гидротермальных месторождений	B, As, F, Ge, Li, Rb, Cs, Hg, Ta, Nb, Sb, W, Au, Ag, Mn, Tl
4. Азотно-углекислые слабо-минерализованные (до 5 г/л) термы, вскипающие у поверхности	Cl—Na—K Cl—Na—Ca Cl—Ca—Na Cl—Na		

* Соотношение солевых компонентов в каждом [подтипе вод соответствует их концентрациям: от меньших к более высоким.

два типа металлоносных вод формируются под экраном водоупорных глинистых и соленосных отложений в глубокопогребенных нефтегазоносных и калиеносных структурах платформенных впадин и прогибов.

Третий тип субтермальных углекислых металлоносных вод распространен в основном в областях молодого и современного вулканизма. Накопление металлов здесь также происходит в гидростатически экранированных водонапорных системах минерализованных углекислых вод. На гидрогеологическую закрытость этих систем указывает повышенная упругость не только углекислых, но и углеводородных газов. Обычно месторождения хлоридных углекислых металлоносных вод располагаются в зонах глубинных разломов по обрамлению солеродных и нефтегазоносных неогеновых и палеогеновых бассейнов, таких, например, как Паннонская зона углекислых вод, осложняющая юго-западный борт Солотвинского галитового бассейна в Закарпатье, Октемберянско-Азатаванская зона углекислых вод, пространственно тяготеющая к Ереванскому солеродному бассейну, и др.

Четвертый тип азотно-углекислых парогидротерм распространен преимущественно по периферии активных вулканических структур (Восточная вулканическая зона Камчатки, Курильские острова). От других типов термальных металлоносных подземных вод он отличается самой высокой по отношению к общей минерализации концентрацией легколетучих редкощелочных металлов и сопутствующих металлоидов (литий, рубидий, цезий, фтор, бор, мышьяк и др.). Накопление микроэлементов в термальных водах данного типа также происходит под экраном слабопроницаемых эффузивно-осадочных образований

и тектонических барьеров (надвиги, опрокинутые складки, притертые сбросы, шарьяжи и др.).

Все четыре типа глубоких металлоносных вод, несмотря на различия геохимических, геотермических геологических и гидрогеологических условий, характеризуются общими особенностями: все они термальные и формируются длительное время только под экраном слабопроницаемых образований и тектонических барьеров в слабопромытых морских осадочных и осадочно-вулканических породах.

Как следствие последнего обстоятельства, в составе их анионов всегда преобладают хлориды, а в растворенных газах и воде присутствуют в тех или иных количествах углеводороды и органические кислоты.

УГЛЕВОДОРОДНЫЕ РАССОЛЫ ПЛАТФОРМЕННЫХ ВПАДИН И ПРОГИБОВ

Из всех типов подземных вод наибольшим разнообразием микроэлементов, накапливающихся до максимально встречаемых природных концентраций, отличаются углеводородные рассолы, приуроченные к наиболее погруженным и экранированным частям артезианских бассейнов седиментационного типа. В зависимости от состава экранирующих и вмещающих пород и степени метаморфизации они имеют хлоридный натриево-кальциевый, кальциево-натриевый или натриево-магниевый состав.

Углеводородные металлоносные рассолы наиболее широко распространены под экраном газоводонепроницаемых глинистых и соленосных образований в древних платформенных впадинах и прогибах.

Наряду с локальной вертикальной гидрохимической зональностью, характерной для каждой гидравлически обособленной структуры (рост общей минерализации, температуры, хлоридности и газонасыщенности вод с глубиной), проявляется региональная геохимическая зональность месторождений полезных ископаемых и сопутствующих металлоносных подземных вод в пределах крупных металлогенических провинций. Так, в Предкарпатье серные месторождения, располагающиеся в зоне сочленения Русской платформы с Внешней зоной Предкарпатского прогиба, сменяются по глубине и в юго-западном направлении газонефтеносными и газовыми залежами, обводненными металлоносными рассолами.

Верхняя гидрохимическая зона артезианских бассейнов пластовых пресных (до 1 г/л) и слабоминерализованных (до 35 г/л) гидрокарбонатных и сульфатных вод обычно не содержит высоких концентраций металлов. Мощность этой зоны изменяется от нескольких десятков до 1—2 км в зависимости от конкретных гидрогеологических условий.

К наиболее глубоко погруженным частям артезианских бассейнов приурочены минерализованные бессульфатные рассолы, обогащенные разнообразным комплексом рудных элементов. Химический состав этих рассолов унаследован от древних седиментационных бассейнов и отражает в общих чертах палеосоленость, соотношение и состав преобладающих микрокомпонентов. В табл. 38—41 приведены статистические данные о распределении основных элементов-индикаторов рудных месторождений (медь, цинк, свинец, литий, рубидий, цезий, стронций и др.) в углеводородных термальных рассолах наиболее глубоко разбуренных платформенных впадин и прогибов.

Наиболее высокой концентрацией рудных элементов отличаются самые древние сильнометаморфизованные межсолевые рассолы магниевого типа и под-

Распределение редких элементов в углеводородных термальных рассолах

Возраст водовмещающих пород	Средняя минерализация, г/л	Преобладающие макроионы, мг·экв %	N (число проб)	Литий					Rb	
				$\frac{Li \cdot 10^6}{M}$	$\frac{x_{min}}{x_{max}}$	\bar{x}	S	V	$\frac{Rb \cdot 10^6}{M}$	$\frac{x_{min}}{x_{max}}$
<i>Русская</i>										
Воды фундамента с маломощным										
PR 1,4—2,9	144	Cl 197—99 Ca 56—62 Na 36—42	17	1,24	$\frac{1}{3,75}$	1,78	—	—	0,76	$\frac{0,27}{2,9}$
Водоносный комплекс, экранированный										
D ₁ 1,8—2,1	95,1	Cl 198—99 Na 58—68 Ca 22—30	19	10,97	$\frac{8,4}{14,5}$	10,5	—	—	0,6	$\frac{0,3}{0,9}$
Водоносный комплекс, экраны										
ε 4,0—4,2	231	Cl 199—100 Ca 56—58 Na 40—42	19	19,9	$\frac{43}{49}$	46	—	—	3,85	$\frac{8,7}{9,1}$
<i>Подсоле</i>										
ID ₃ 1,6—3,0	244	Cl 100 Na 44—80 Ca 10—45 Mg 4—13	22	3,94	$\frac{4,3}{28,6}$	9,6	6,93	72,0	1,48	$\frac{1,0}{8,4}$
<i>Межсоле</i>										
D ₃ , PR ₃ 2,5—3,6	347	Cl 100 Ca 41—73 Na 2—46 Mg 6—39	27	10,1	$\frac{9,8}{85,0}$	34,9	59,9	171,6	4,2	$\frac{2,2}{62,0}$
<i>Восточно-Сибирь</i>										
<i>Надсоле</i>										
ε ₁₋₃ 0,4—0,9	176,6	Cl 199 Na 92—98 CaO—5	19	0,42	$\frac{0,25}{1,1}$	0,75	—	—	0,01	0,02
<i>Межсоле</i>										
ε ₁ 1,1—2,3	496	Cl 198—99 Ca 50—88 Na 6—43 MgO—28	16	53,9	$\frac{96}{430}$	267,6	151,6	56,6	1,53	$\frac{0,4}{16,8}$
<i>Подсоле</i>										
ε ₁ 1,9—3,4	337,0	Cl 199 Na 47—95 Ca 4—36 MgO—15	28	8,3	$\frac{35,1}{296,6}$	27,9	29,8	106,7	1,74	$\frac{0,56}{13,5}$

платформенных впадин

Рубидий			Цезий					Стронций			Средние величины отношений				
\bar{x}	S	V	$\frac{Cs \cdot 10^6}{M}$	$\frac{x_{min}}{x_{max}}$	\bar{x}	S	V	$\frac{Sr \cdot 10^6}{M}$	$\frac{x_{min}}{x_{max}}$	\bar{x}	$\frac{Na}{K}$	$\frac{Na}{Li}$	$\frac{K}{Rb}$	$\frac{K}{Cs}$	$\frac{Rb}{Cs}$
<i>платформа</i>															
эканом глиен мезо-кайнозой															
1,1	3,8	58,5	He обн.	—	—	—	—	193	$\frac{195}{350}$	275	47,6	10 231	2645	—	—
глинами среднего и верхнего девона															
0,57	2,6	67,2	0,05	$\frac{0,01}{0,08}$	0,05	—	—	126,4	$\frac{65}{284}$	121	106,6	2274	391	4745	121
рованный глинами ордовика															
8,9	4,5	15,0	0,45	$\frac{1,0}{1,1}$	1,05	—	—	385,2	$\frac{560}{2300}$	890	2843	784,8	143	1181	8,5
<i>вые воды</i>															
3,6	2,25	62,0	0,102	$\frac{0,12}{0,46}$	0,25	0,1	200	192,0	$\frac{263}{762}$	468,4	19,87	4783	642	9244	14,4
<i>вые воды</i>															
14,6	43,8	300	0,28	$\frac{0,15}{2,12}$	0,96	0,57	200	636,8	$\frac{1562}{2592}$	221,0	4,52	99,4	582	8852	15,2
<i>ская платформа</i>															
<i>вые воды</i>															
—	—	—	—	—	—	—	—	18,7	$\frac{21,2}{44,0}$	33,0	—	—	10 400	—	—
<i>вые воды</i>															
7,6	7,12	93,6	—	—	—	—	—	136,0	$\frac{410}{1016}$	674,7	—	—	2620	—	—
<i>вые воды</i>															
5,88	5,73	97,4	0,014	$\frac{0,34}{0,6}$	0,41	—	—	877,0	$\frac{1920}{4905}$	2963	—	—	1404	—	—

Распределение меди, свинца и цинка в углеводородных термальных рассолах платформенных впадин

Геологические структуры	Нефтегазоносные структуры	Возраст водовмещающих пород	Средняя минерализация, г/л	Преобладающие макроионы, мг-экв-%	Содержание, мг/л					
					Cu		Pb		Zn	
		$\frac{x_{max}}{x_{min}}$	\bar{x}	$\frac{x_{max}}{x_{min}}$	\bar{x}	$\frac{x_{max}}{x_{min}}$	\bar{x}			
<i>Русская платформа</i>										
Припятская впадина										
Подсолевые воды										
	Давыдовская, Борисовская	$\frac{D_2}{3390-3334}$	410	$\frac{Cl\ 99-100}{Ca64-72\ Mg16\ Na10-46}$	$\frac{0,54}{0,32}$	0,42	$\frac{3,4}{2,8}$	2,1	$\frac{1,2}{0,9}$	0,85
<i>Львовская впадина</i>										
Водоносный комплекс. Под экраном глин ордовика и силура										
Наиболее глубокая центральная часть впадины	Перемышляны, Великие Мосты	$\frac{E}{4097-4212}$	220-240	$\frac{Cl98-99}{Ca58-75\ Na31-40}$	$\frac{1,1}{0,3}$	0,6	$\frac{4,5}{0,5}$	3,6	$\frac{2,7}{0,8}$	1,15
<i>Восточно-Сибирская платформа</i>										
Подсолевой водоносный горизонт										
Марковско - Имрская зона поднятий и Непская зона линейных складок	Марковская, Илимская, Братская, Касаткинская	$\frac{E}{2505-3450}$	350,6	$\frac{Cl99-100}{Ca43-73\ Na14-33\ Mg10-19}$	$\frac{1,5}{0,2}$	0,9	$\frac{11,3}{1,3}$	8,5	$\frac{3,6}{0,3}$	1,97
<i>Туранская плита</i>										
Афгано-Таджикская впадина										
Подсолевые воды										
Кулябская мегасинклиналь	Кызыл-Су, Бештентяк, Тананчи и др.	$\frac{K_2}{1925-3260}$	267	$\frac{Cl100}{Na64-80\ Ca9-30\ Mg3-5}$	$\frac{0,78}{0,20}$	0,6	$\frac{21,0}{3,3}$	10,4	$\frac{25,0}{5,0}$	18,3
Межсолевые воды										
Сурханская мегасинклиналь	Северная Курганча, Даланская и др.	$\frac{J_3}{2516-3157}$	405	$\frac{Cl100}{Ca45-51\ Na31-37\ Mg11}$	$\frac{0,35}{0,20}$	0,26	$\frac{2,9}{2,6}$	2,8	$\frac{22,0}{8,0}$	15,0
Межсолевые воды										
Мургабская впадина	Полотань	$\frac{J_3}{3694-3668}$	657	$\frac{Cl100}{Ca52-58\ Mg26-30\ Na13-15}$	$\frac{0,5}{0,2}$	0,35	$\frac{26}{14}$	20,0	$\frac{44}{12}$	35,0

Распределение ниобия и тантала в глубоких водах платформенных впадин и прогибов

Возраст водовмещающих пород	Средняя минерализация, г/л	Преобладающие макроионы, мг экв-%	Содержание, мг/л				
			ниобия		тантала		
			$\frac{x_{\max}}{x_{\min}}$	\bar{x}	$\frac{x_{\max}}{x_{\min}}$	\bar{x}	
Интервал опробования, м							
<i>Платформенные впадины</i>							
Припятская							
Подсолевые воды							
D ₂	410	Cl99—100 Ca64—72 Mg16 Na10—16	$\frac{0,04}{0,01}$	0,03	$\frac{0,038}{0,01}$	0,03	
Львовская							
Воды фундамента с мало мощным экраном глин мезо-кайнозой							
PR 2080—3000	121	Cl97—99 Ca52—58 Na40—42	$\frac{0,0008}{0,00005}$	0,0001	$\frac{0,001}{0,0001}$	0,0005	
Центральная часть впадины, экранированная глинами ордовика и силура							
Є 4097—4212	230	Cl98—99 Ca58—57 Na31—40	$\frac{0,0002}{0,00008}$	0,0001	$\frac{0,0016}{0,0007}$	0,001	
Прикаспийская							
Межсолевые воды							
P ₁ 1276	363	Cl98 Mg92 Na8	$\frac{0,021}{0,012}$	0,0165	$\frac{0,006}{0,002}$	0,003	
<i>Прогибы</i>							
Предкавказский							
Водоносный комплекс под экраном майкопских глин							
K, J ₂ 3072—3950	114	Cl100 Na63—80 Ca8—78	$\frac{0,02}{0,01}$	0,014	$\frac{0,008}{0,001}$	0,005	
K, J 262—3276	54	Cl99—100 Na88—97 Ca5—12	$\frac{0,0083}{0,0021}$	0,0034	$\frac{0,0045}{0,0005}$	0,0015	
Предкарпатский							
Водоносный комплекс под экраном миоценовых соленосных отложений							
P ₃ 6260	230	Cl100 Na87—90 Ca10—13	$\frac{0,03}{0,0088}$	10,012	$\frac{0,03}{0,007}$	0,016	

солевые рассолы «кальциевого типа». Несмотря на различия физико-химических свойств, в них накапливаются разнообразные микроэлементы, входящие в состав как сульфидных, так и редкометалльных руд. Тенденции к рассеянию и концентрации в определенных геолого-структурных условиях у них также весьма сходны.

Для обоснования этих важных в общем геохимическом и поисковом отношении выводов и учитывая их слабую освещенность в литературе, рассмотрим кратко закономерности накопления рудных элементов в глубоких рассолах зоны повышенных температур и давлений на примере наиболее надежно опробованных гидрогеологических структур Русской и Восточно-Сибирской платформ.

Металлоносные рассолы вскрыты здесь в наиболее глубоко погруженных экранированных водоупорными глинистыми и соленосными породами нефтегазосных структурах Львовской, Припятской, Иркутской и Тунгусской впадин.

Тенденция к накоплению у элементов-индикаторов рудных месторождений (медь, цинк, свинец, стронций, литий, рубидий, цезий), как и основных солевых макрокомпонентов (кальций, магний, натрий, хлор), в наибольшей степени выражена в самых крепких рассолах кембрийских соленосных пород. Высокая степень накопления рудных элементов здесь ассоциирует с крайней степенью метаморфизации солевого состава древних седиментационных вод.

В межсолевых рассолах ярко выраженного магниевого типа ($Mg > 10-35$ мг·экв-%) установлены максимальные концентрации лития ($n \cdot 10^3$ мг/л). Среднее содержание марганца, бария и стронция может достигать в них нескольких сотен и даже первых тысяч мг/кг, рубидия и цинка — десятков мг/кг, цезия, свинца и меди — первых единиц мг/кг, серебра, ртути, таллия — десятых мг/кг, ниобия и тантала — сотых мкг/кг (см. табл. 39—40).

В подсолевых водоносных комплексах кальциевого типа ($Ca > 10-35$ мг·экв-%) эти элементы накапливаются также весьма интенсивно вследствие длительного взаимодействия с вмещающей породой и металлоносными поровыми растворами.

Концентрация рудных элементов и сопутствующих микрогаллоидов (иод, бром, бор) увеличивается с глубиной, коррелируя с растущей минерализацией рассолов.

Резкий скачок в минерализации и содержании рудных элементов обычно отмечается в интервале глубин 1,5—2 км под мощным литологическим экраном слабопроницаемых глинистых и соленосных отложений, когда концентрация рассолов начинает превышать 200—250 г/кг. Изменение минерализации рассолов и концентрации рудных элементов коррелирует, кроме того, с мощностью и составом экранирующих образований. Минерализация рассолов обычно быстро увеличивается под экраном соленосных образований и уменьшается под экраном терригенных карбонатно-сульфатных отложений. Максимальных значений (400—560 г/кг) общая минерализация достигает обычно на глубине 2,5—5 км в артезианских бассейнах, отличающихся развитием калиеносных формаций. Возраст водовмещающих пород при этом не играет существенной роли. Он может колебаться в пределах древних и молодых платформенных структур от нижнекембрийского до верхнеюрского. При наличии в гидрогеологическом разрезе соленосных отложений только первой сульфатной стадии осаждения солей (гипс, ангидрит) общая минерализация подземных вод, как правило, не превышает 150—270 г/кг, что отрицательно сказывается на накоплении рудных элементов в под- и межсолевых водоносных комплексах.

Температура металлоносных рассолов обычно выше 40—50° С. В древних платформенных впадинах, характеризующихся наиболее спокойным геотермическим режимом на глубине 3—4 км, она достигает 100—150° С.

Быстро уменьшающиеся с глубиной пористость и трещиноватость водовмещающих пород обуславливают замедленный водообмен (менее 0,001 см/год) и низкие динамические запасы металлоносных рассолов. Например, в пределах Львовской впадины пористость кембрийских, средне- и нижнедевонских водоносных песчаников, вмещающих металлоносные рассолы, обычно не превышает 6,5%. Соответственно большинство пробуренных здесь глубоких скважин имеют дебиты в девонских комплексах до 10—20 м³/сут.

Общая газонасыщенность углеводородных металлоносных рассолов колеблется около 1200 см³/л при содержании метана и тяжелых углеводородов более 85%.

Среднее содержание редких щелочных и тяжелых (медь, цинк, свинец) металлов в песчаных водоносных отложениях приближается к кларковому ($n \cdot 10^{-3}\%$). В тонкодисперсных глинистых образованиях, обогащенных углеродистым веществом, их концентрация повышается на порядок и более. Обычно это отмечается в наиболее уплотненных срединных частях разреза глинистых толщ (рис. 34).

Комплексное опробование водоносных интервалов вмещающих отложений Львовской впадины показало, что по мере приближения к фундаменту, представленному щелочными базальтами, содержания рубидия и цезия резко увеличиваются. Из табл. 41 и рис. 34 видно, что соотношение концентраций данных металлов в породах и приуроченных к ним подземных водах одинаково ($Li > Rb > Cs$). В пределах всех платформенных впадин экстремальные содержания рудных элементов тяготеют к зонам долгоживущих глубинных разломов, к которым в свою очередь приурочены глубоко погребенные нефтегазонасыщенные антиклинальные структуры. Примером таких подвижных тектонических зон являются на юго-западной окраине Русской платформы системы и узлы сочленения субширотных и субмеридиональных разломов, осложняющих глубоко погруженный борт Львовской впадины. В пределах Припятской впадины наиболее обогащены рудными элементами метаморфизованные хлоридные кальциевые рассолы, разгружающиеся по Речицкому и Северному региональным глубинным разломам, осложняющим наиболее опущенный борт впадины и доходящим до кристаллического фундамента.

Наложение новейших тектонических движений на процессы накопления рудных элементов, особенно легколетучих редких щелочных металлов, наиболее отчетливо проявилось в молодых мезозойских впадинах Туранской плиты (Афгано-Таджикская, Мургабская и др.). Так, в зоне глубинного Мургабского разлома, пересекающего Мургабскую впадину, на глубине 3,7 м в соленосной толще вскрыты магниевые типа сверхкрепкие (600—657 г/кг) рассолы, содержащие до 26 мг/л свинца и до 44 мг/л цинка. Все это свидетельствует об активизации процессов накопления металлов в глубоких рассолах в период усиления тектонических движений в верхних частях земной коры.

На более раннем палеозойском этапе заложения платформенных впадин (Львовская, Иркутская, Припятская, Тунгусская и др.) интенсивно протекали магматические процессы, приведшие к излияниям ультраосновной щелочно-базальтоидной и трапшовой магмы.

Каждый этап тектонической и магматической активизации был сопряжен во времени с процессами галогенеза и экзогенного рудообразования, о чем свидетельствует наличие в литологическом разрезе артезианских

седиментационных бассейнов туфогенных, соленосных и рудных образований.

Региональные закономерности распределения и накопления рудных элементов в термальных водах прогибов установлены на базе исследования глубоких подземных вод Предкарпатского, Закарпатского, Западно-Туркменского

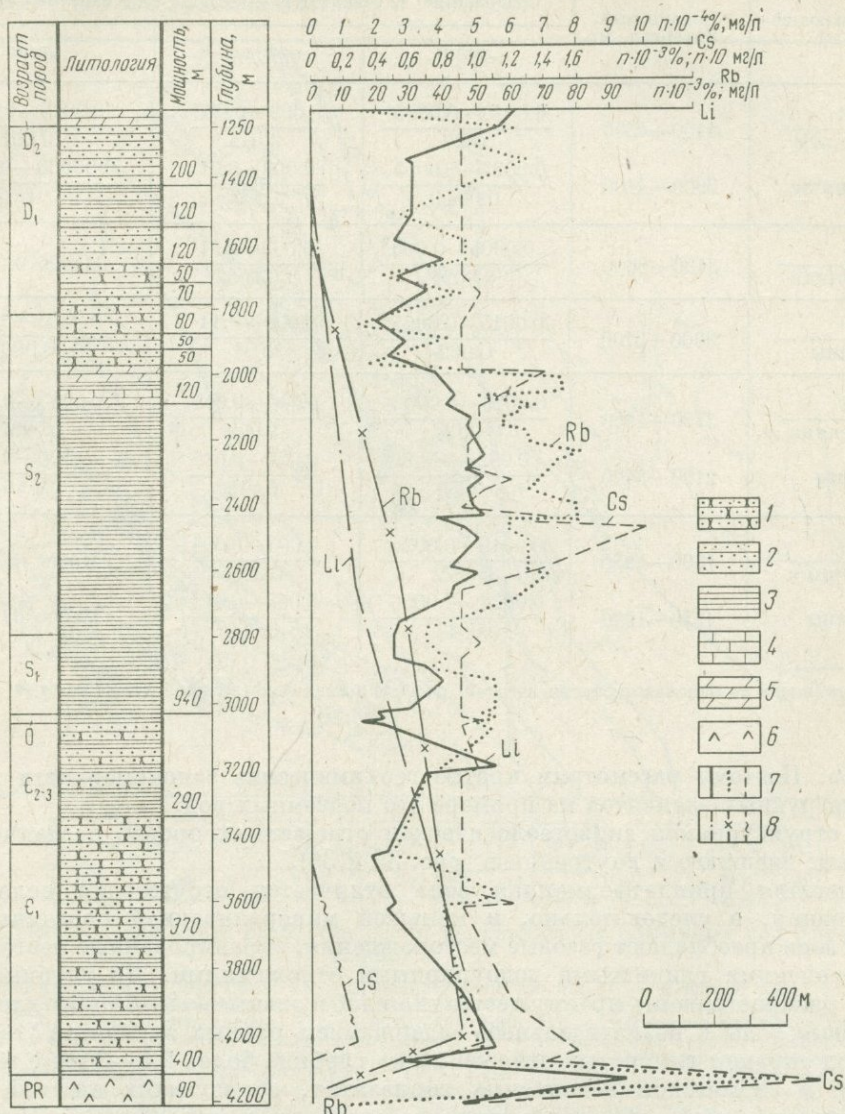


Рис. 34. Распределение редких щелочных элементов в подземных водах и палеозойских породах одной из впадин Русской платформы

1 — песчаники; 2 — пески; 3 — глины; 4 — известняки; 5 — мергели; 6 — базальты; 7 — содержание лития, рубидия и цезия в породах; 8 — то же, в водах

и Предкавказского прогибов. Наиболее интересные данные о зональности металллоносных термальных рассолов удалось получить в результате опробования самых глубоких нефтепоисковых скважин в пределах Предкарпатского

Содержание редких щелочных элементов в водовмещающих породах
глубоких водоносных горизонтов юго-западной окраины Русской платформы¹

Водовмещающие породы	Водоносный интервал, м	Содержание, % (числитель — пределы, знаменатель — среднее)		
		литий	рубидий	цезий
PR Базальты	4100—4200	0,0046—0,0095	0,002—0,028	0,0015—0,0005
		0,007	0,015	0,001
Песчаники	3900—4100	0,0027—0,0055	0,009—0,01	0,00006—0,0008
		0,0041	0,0095	0,0007
Є Песчаники	3100—3600	0,0005—0,005	0,002—0,01	Менее 0,0005
		0,0027	0,006	
O Глины	3000—3100	0,0015—0,0025	0,009—0,11	0,0005—0,001
		0,002	0,01	0,0007
S Известняки	3750—4050	0,0025—0,0043	0,004—0,015	0,0005—0,001
		0,0034	0,009	0,0007
Глины	2100—3400	0,002—0,006	0,007—0,017	0,0005—0,001
		0,0039	0,012	0,0007
D Песчаники	1700—1950	0,0019—0,0025	0,003—0,004	Менее 0,0005
		0,0022	0,0035	
Глины	1250—1900	0,0028—0,0056	0,005—0,013	Менее 0,0005
		0,0042	0,009	

¹ Составлена на основании статистической обработки анализов 135 проб керн из семи глубоких скважин.

прогиба. Поэтому рассмотрим кратко геохимические закономерности распределения рудных элементов на примере его подземных вод.

В структурном и гидрогеологическом отношении прогиб разделяется на две зоны: внешнюю и внутреннюю (рис. 35 и 36).

Внешняя приплатформенная зона отличается отсутствием соленосных образований, а следовательно, и меньшей минерализацией подземных вод. В этой зоне преобладают газовые месторождения, экранированные неогеновыми и мезозойскими глинистыми водоупорными отложениями. До глубины 1,5—2,3 км распространены преимущественно слабосоленые (18—25 г/л) хлоридные натриевые воды с незначительным содержанием рудных элементов (табл. 42).

Под экраном глинистых отложений на глубине более 2,5—3 км в меловом, юрском и сарматском водоносных горизонтах, образующих нижний гидродинамический этаж с замедленным водообменом, сформировались углеводородные рассолы с более высокой минерализацией (100—150 г/л), обводняющие газовые залежи. Содержание рудных элементов в этих рассолах соответственно более высокое: рубидия и цезия до n мг/л, стронция до 1400 мг/л, марганца до 100 мг/л, свинца до 2 мг/л, цинка до 18 мг/л (табл. 43).

Внутренняя зона прогиба отличается от внешней широким развитием соленосных отложений, с которыми связано формирование различных по солевому и газовому составам рассолов.

В надсолевых миоценовых образованиях формируются хлоридные натриево-азотные рассолы современного выщелачивания каменных солей. В этих рассолах нет повышенных количеств рудных элементов, несмотря на высокую (более 300 г/кг) минерализацию.

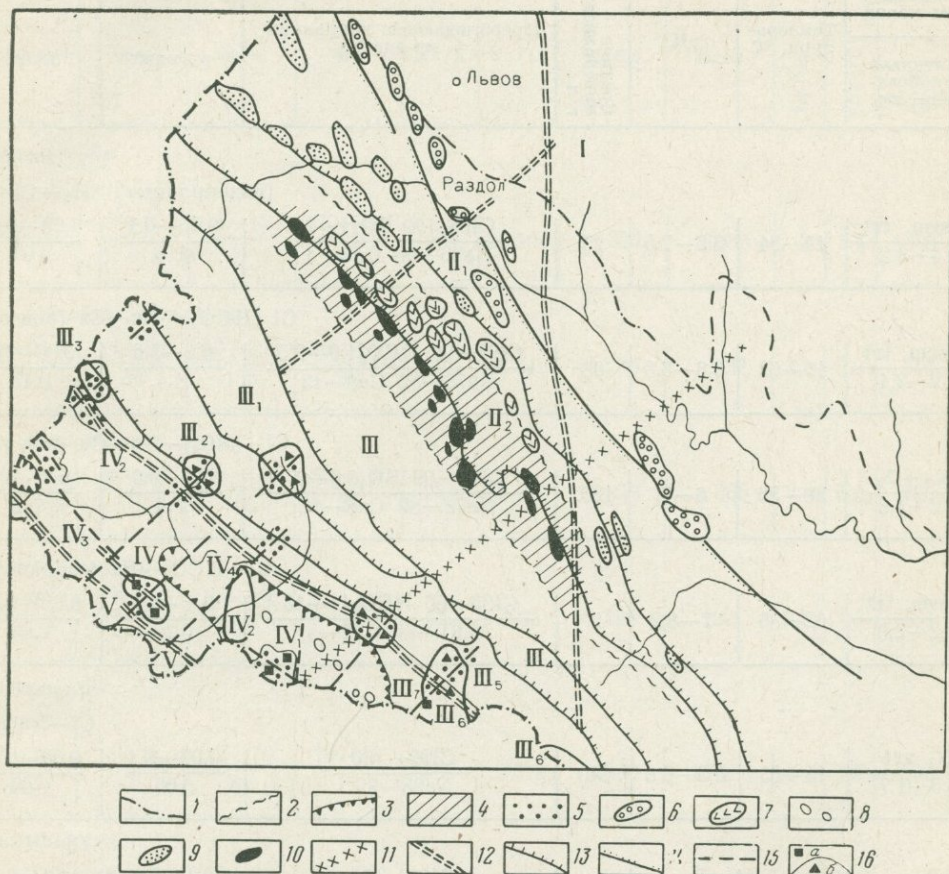


Рис. 35. Схематическая карта распространения металлонесных подземных вод Украинских Карпат

I — Восточно-Европейская платформа; *II* — Предкарпатский прогиб: *II*₁ — Внешняя зона, *II*₂ — Внутренняя зона; *III* — складчатая область: *III*₁ — Силезская зона, *III*₂ — Дуклянская зона, *III*₃ — Магурская зона, *III*₄ — Черногорская зона, *III*₅ — Раховская зона, *III*₆ — Мармарошский кристаллический массив, *III*₇ — зона Пеннинских и Мармарошских утесов; *IV* — Закарпатский внутренний прогиб: *IV*₁ — зона солянокупольных структур (Солотвинская впадина), *IV*₂ — Выгорлат-Гутинская вулканическая гряда, *IV*₃ — зона Припаннонского глубинного разлома, *IV*₄ — зона Закарпатского глубинного разлома; *V* — Паннонская межгорная впадина. Границы и районы распространения: 1 — гипсо-ангидритового горизонта, 2 — соленосных моласс вортыщенской свиты, 3 — соленосной тереблинской свиты, 4 — углеводородных металлонесных рассолов, 5 — углекислых металлонесных хлоридных вод, 6 — серных месторождений, 7 — калийных месторождений, 8 — соляных куполов, 9 — газовых месторождений, 10 — нефтяных и газоконденсатных месторождений, 11 — разлом поверхности кристаллического фундамента; 12 — глубинные разломы; 13 — региональные надвиги; 14 — зоны разломов и флексур; 15 — зоны нарушений в неогеновом чехле и донеогеновом фундаменте; 16 — рудные районы и поля: а — ртутно-полимегаллические, б — мышьяково-сурьмяно-ртутные

Под надвигом Береговых Карпат во Внутренней зоне прогиба выявлены наиболее благоприятные условия для накопления металлов в рассолах хлоридного натриево-кальциевого типа. Их формирование происходило в глубоко погребенных флишевых нефтегазоносных антиклинальных складках,

Характеристика распространения и основных соотношений редких и сопутствующих элементов в подземных водах Предкарпатского прогиба

Возраст водовмещающих пород Интервал опробования, км	Температура, °C	pH	Средняя минерализация, г/л	Преобладающие макроионы, мг-экв-%	Содержание, мг/л	
					рубидий	цезий
<i>Внешняя</i> (надэкранные) SO ₄ -Cl-Na						
$\frac{N_{1\text{srn, trt}}}{0,4-1,2}$	19-54	6,6-7,5	25	$\frac{Cl_{198-99} SO_{41-2}}{Na_{96-98} Ca_{2-3}}$	$\frac{0,05-0,1}{0,08}$	$\frac{0,03-0,05}{0,04}$
Cl (HCO ₃)-Na-Ca (под экра						
$\frac{N_{1\text{srn, trt}}}{0,9-2,1}$	40-62	6,6-6,8	68	$\frac{Cl_{197-99} HCO_{31,6-2,5}}{Na_{78-82} Ca_{8-13}}$	$\frac{0,6-2,6}{1,4}$	$\frac{0,06-0,4}{0,15}$
Cl-(SO ₄)-Na-Ca (под экра						
$\frac{K_2+J_3}{1,2-1,8}$	38-56	6-7	130	$\frac{Cl_{197-99} SO_{40,6-2}}{Na_{78-89} Ca_{8-13}}$	$\frac{0,1-0,6}{0,4}$	$\frac{0,1-0,3}{0,2}$
Cl-HCO ₃ -Na (азональные						
$\frac{N_{1\text{srn, trt}}}{2,2-2,9}$	62-86	7-8,2	17	$\frac{Cl_{183-86} HCO_{311-13}}{Na_{91-97} Ca_{2-5}}$	$\frac{0,1-0,5}{0,29}$	$\frac{0,03-0,05}{0,04}$
<i>Внутренняя</i> Cl-Na (над						
$\frac{N_1 \text{ vrt}}{0,3-1,7}$	15-65	6,3-6,6	240	$\frac{Cl_{199-100}}{Na_{98-99}}$	$\frac{0,03-0,1}{0,05}$	$\frac{0,03-0,05}{0,04}$
Cl-Na-Ca						
$\frac{P_{2+3}}{2,3-6,3}$	75-150	4,5-6,8	230	$\frac{Cl_{199-100}}{Na_{70-89} Ca_{8-26}}$	$\frac{0,1-6,2}{1,8}$	$\frac{0,1-2,4}{0,5}$
Cl-HCO ₃ -Na (азональ						
$\frac{P_3}{3,2-3,6}$	59-08	6,8-7,2	48	$\frac{Cl_{179-98} HCO_{32-16}}{Na_{83-99} Ca_{1-5}}$	$\frac{0,5-0,8}{0,7}$	$\frac{0,05-0,3}{0,2}$
<i>Рассолы выщелачивания калие</i> SO ₄ -Cl-Na-Ca и						
$\frac{N_1 \text{ stb}}{0,05-0,2}$	9-16	6,5-7,2	152	$\frac{SO_{410-72} Cl_{128-86}}{Na_{40-90} Ca_{8-52}}$	$\frac{0,3-0,5}{0,4}$	$\frac{0,03-0,06}{0,05}$
Cl-Na-Mg						
$\frac{N_1 \text{ vrt}}{0,1-0,9}$	8-26	4,5-6,3	327	$\frac{Cl_{198-100}}{Na_{48-62} Mg_{30-40}}$	$\frac{1,5-6}{3,5}$	$\frac{0,05-0,5}{0,1}$

Характеристика распространения и основных соотношений редких и сопутствующих элементов в подземных водах Предкарпатского прогиба

(числитель—пределы, знаменатель—среднее)				Средние величины отношений							
стронций	иод	бром	бор	Na/K	Na/Li	K/Rb	K/Cs	Rb/Cs	rNa/rCl	Cl/Br	rCa/r Mg
<i>зона прогиба</i> и Cl-SO ₄ -Na											
$\frac{10-40}{23}$	$\frac{1-8}{5}$	$\frac{5-15}{10}$	$\frac{10-20}{12}$	980	23 504	1520	1683	2	1,1	1650	1,8
ном пресноводных глин)]											
$\frac{51-95,2}{82,5}$	$\frac{14-38}{24}$	$\frac{97-293}{135}$	$\frac{60-130}{88}$	223	12 312	235	532	3,2	0,8	318	1,7
ном гипсоносных глин)											
$\frac{110-152}{135}$	$\frac{14-58}{24}$	$\frac{47-3,95}{165}$	$\frac{80-130}{85}$	221	12 400	258	560	3,5	0,9	325	1,6
конденсационные)											
$\frac{2-8}{6}$	$\frac{7,6-30}{24,2}$	$\frac{36-78}{48}$	$\frac{87-125}{92}$	124	3268	169	12,5	7,5	1,0	151	6,5
<i>зона прогиба</i> экранные)]											
$\frac{72-250}{120}$	$\frac{1-8}{7}$	$\frac{12-70}{54}$	$\frac{10-15}{12}$	590	19 574	2400	10 500	1,2	1,2	690	2,8
(подэкранные)											
$\frac{401-2400}{645}$	$\frac{16-21}{17,8}$	$\frac{180-370}{255}$	$\frac{49-590}{244}$	122	372	355	810	5,2	0,6	545	5,2
ные конденсационные)											
$\frac{3-10}{8}$	$\frac{2-40}{21}$	$\frac{26-464}{125}$	$\frac{83-139}{91}$	69	295	248	365	8,5	1,1	262	2,1
<i>носных отложений прогиба</i> Cl-Na (надсолевые)											
$\frac{11-22}{16,5}$	$\frac{0,1-0,8}{0,03}$	$\frac{13-80}{50}$	$\frac{1,3-12,1}{46}$	125	72	85 · 10 ⁴	п · 10 ⁶	48	1,3	2500	120
(межсолевые)											
$\frac{200-530}{290}$	$\frac{3,4-58}{23}$	$\frac{150-810}{35}$	$\frac{45-150}{105}$	12,4	6328	23 556	25 600	84	0,5	1200	0,01

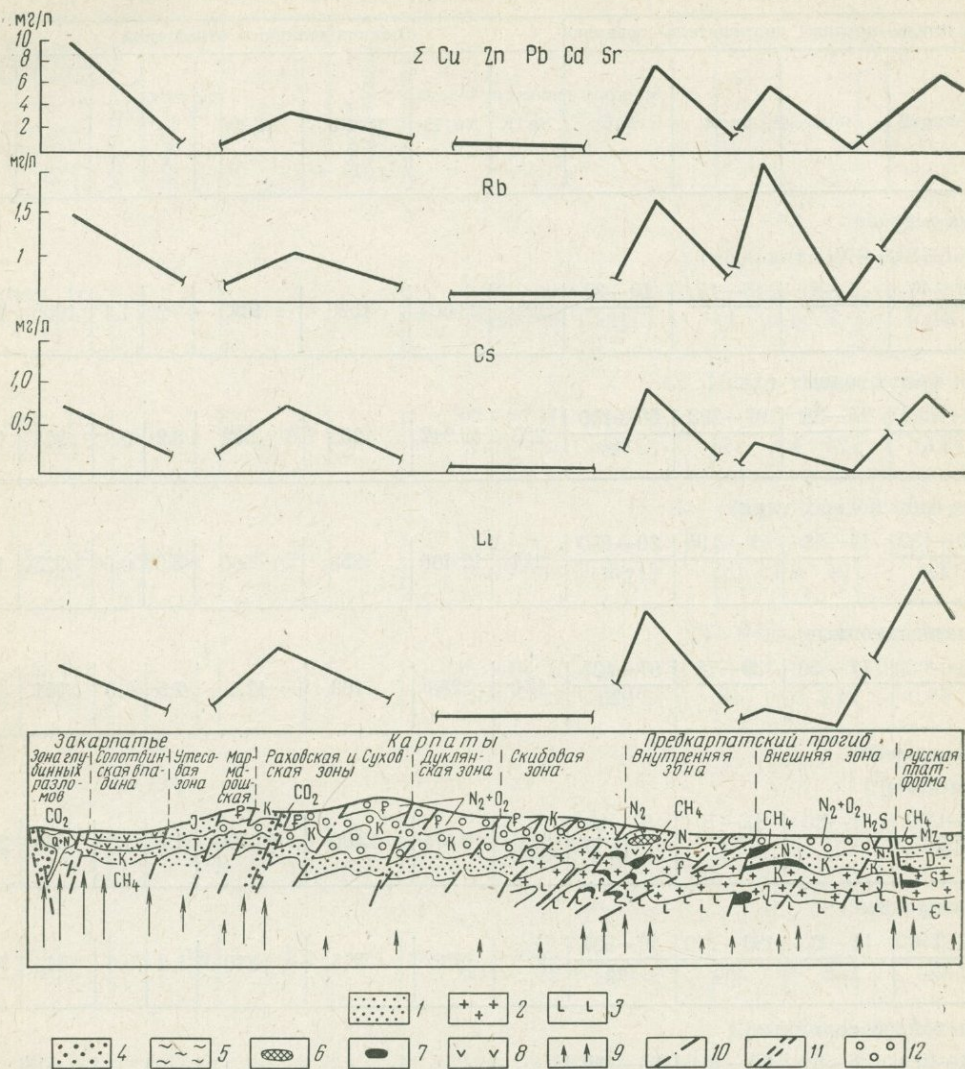


Рис. 36. Схематический гидрогеохимический разрез Украинских Карпат (нижний интервал опробования 6,2 км)

1 — зона азотно-метановых вод пестрого состава (надсолёные в прогибах) с пониженным содержанием металлов; 2 — зона хлоридных Натриево-кальциевых (подсолёные) углеводородных рассолов с повышенным содержанием редких и тяжелых металлов; 3 — зона кальциево-натриевых углеводородных рассолов, наиболее обогащенных широким комплексом металлов, металлоидов и микрогаллоидов; 4 — зона углекислых хлоридно-гидрокарбонатных вод с повышенным содержанием легколетучих металлов; 5 — зона углекислых хлоридных натриево-кальциевых и натриевых рассолов с минерализацией более 35 г/л и высокими содержаниями металлов; 6 — сульфидные месторождения; 7 — нефтегазоносные структуры; 8 — солёные отложения; 9 — условная плотность тепловых потоков; 10 — тектонические нарушения; 11 — глубинные разломы; 12 — зона азотных и азотно-кислородных пресных и слабосолёных вод с кларковым содержанием рудных элементов

экранированных соленосными водонепроницаемыми миоценовыми породами. На глубине от 2,3 до 6,3 км в олигоценых отложениях, смятых в лежащие складки, здесь вскрыты высокотермальные (100—150° С) хлоридные натриево-кальциевые¹ метаморфизованные рассолы древнего седиментационного генезиса. Содержание металлов в них весьма высокое: рутидия и цезия до *n* мг/л, стронция до 2400 мг/л, цинка до 34,2 мг/л, свинца до 4,2 мг/л.

Общая металлоносность подземных вод прогиба растет не только с глубиной, но и в юго-западном направлении к основному региональному надвику Скибовой зоны Карпат на прилегающую к ней Внутреннюю зону Предкарпатского прогиба. Именно в этой наиболее тектонически и литологически экранированной части зоны сосредоточены самые крупные нефтяные и газоконденсатные месторождения. Вмещающими структурами для металлоносных рассолов являются глубинные, надвинутые в северо-восточном направлении одна на другую асимметричные нефтегазонасыщенные антиклинальные складки. Скрытые на глубине очаги разгрузки высоконапорных редкометалльных рассолов приурочены к разломам, пересекающим эти складки в субмеридиональном (поперечном) направлении. Водовмещающие породы флишеидного типа представлены песчаниками, ритмично чередующимися с карбонатными слабопроницаемыми глинистыми сланцами, что отрицательно сказывается на общих запасах подземных металлоносных рассолов. Дебиты их резко падают с глубиной, в то время как содержание металлов и сопутствующих микрокомпонентов (иод, бром, бор) увеличивается.

На рис. 37 приведены эпюры распределения макро- и микроэлементов в подземных водах наиболее глубоко разбуренной (до 6,3 км) поднадвиговой части Внутренней зоны прогиба. Первая зона (I) — относительно активного водообмена — охватывает интервал примерно 1—1,5 км и отличается распространением сульфатных и хлоридных натриевых рассолов, не содержащих повышенных количеств микрокомпонентов. Ниже этой зоны под водоупорным экраном миоценовых соленосных глин в результате конденсации газов на эксплуатируемых «раскупоренных» структурах происходит локальная инверсия, выражающаяся в резком снижении общей минерализации воды до 60—70 г/л в интервале 1,5—3,1 км и в повышении концентрации сульфатных и гидрокарбонатных ионов (зона II). Несмотря на это, концентрация рудных (цинк, свинец, литий, рутидий, цезий) и сопутствующих элементов (иод, бром, бор) остается повышенной по отношению к общей минерализации (С эл./М).

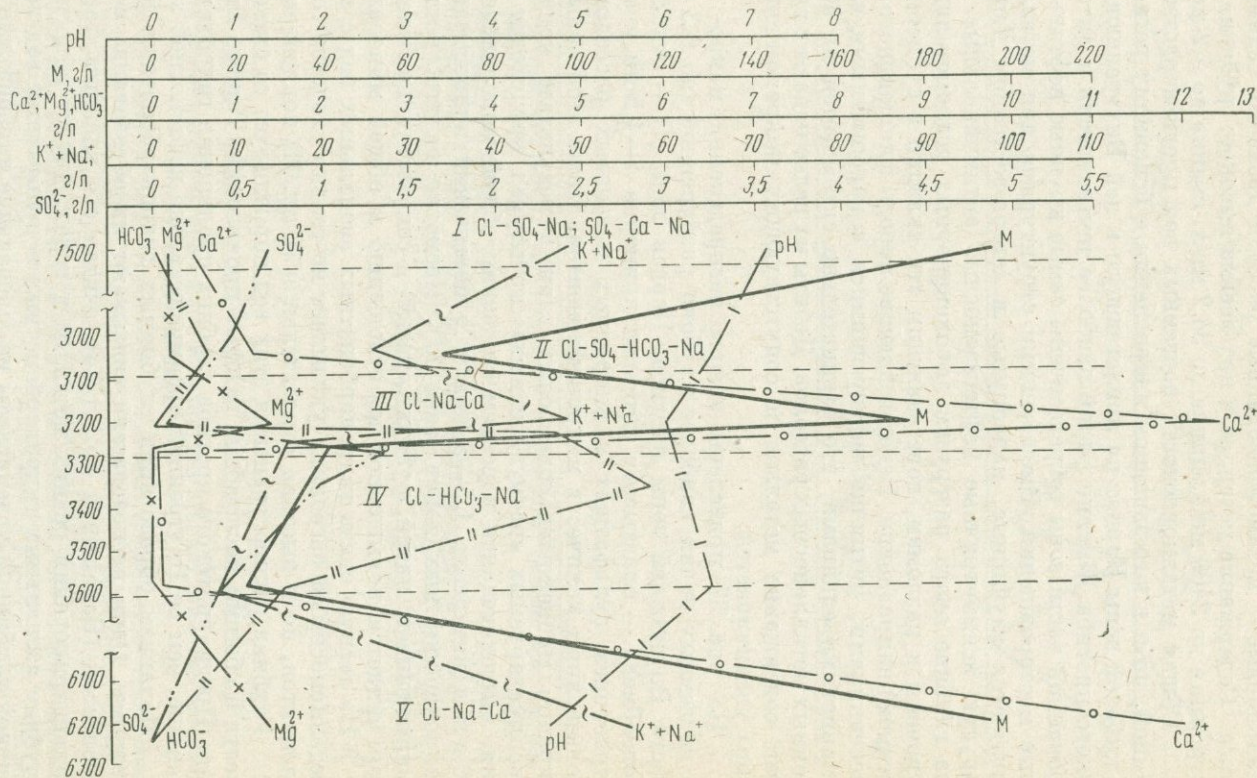
На тесную связь гидрокарбонатных аazonальных вод с залегающими ниже металлоносными рассолами указывает не только сходство соотношений макроэлементов, но и высокая относительная (С эл./М) концентрация металлов.

Глубина распространения этих вод коррелирует со степенью газонасыщенности и общими масштабами газовых проявлений. Так, во Внешней газонасыщенной зоне Предкарпатского прогиба глубина проявления гидротермической инверсии меньше, чем во Внутренней преимущественно нефтеносной зоне.

Механизм образования глубинных гидрокарбонатных вод трактуется по-разному. Одни исследователи связывают их образование с газоконденсатным процессом (Балашов и др., 1974), считая его главным фактором подземного концентрирования редких металлов в водах, другие объясняют появление на глубине аazonальных гидрокарбонатных и сульфатных вод воздействием агрессивной глубинной углекислоты на вмещающие карбонатные породы.

¹ Наименование типа вод дается по количественной концентрации солевых компонентов: от большей к меньшей.

a



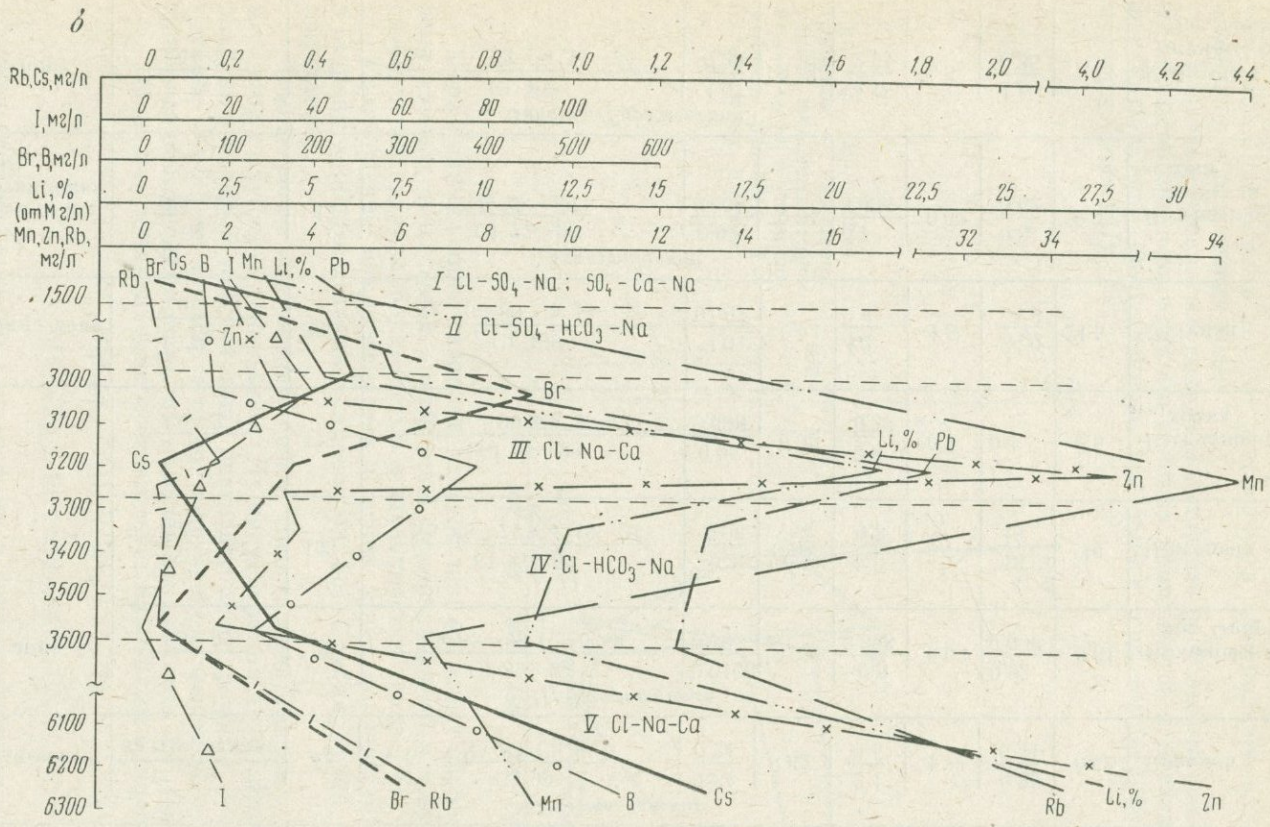


Рис. 37. Вертикальная зональность подземных вод нефтегазоносных структур Предкарпатского прогиба
 а — распределение макрокомпонентов; б — распределение рудных элементов

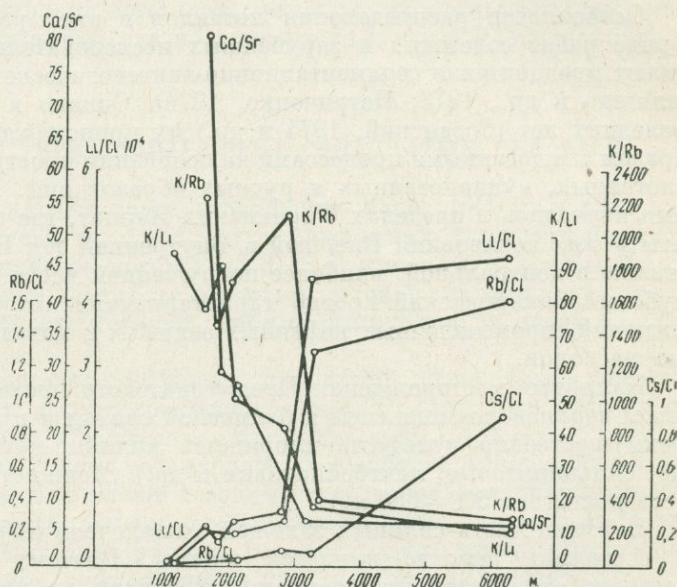
Распределение меди, свинца и цинка в термальных водах прогибов

Геологическая структура	Возраст водо- вмещающих пород	Средняя минерализа- ция, г/л	Преобладающие макроионы, мг экв-%	Содержание, мг/л						Наиболее типич- ные площади
	Интервал опро- бования, м			Cu		Pb		Zn		
				$\frac{x_{\max}}{x_{\min}}$	\bar{x}	$\frac{x_{\max}}{x_{\min}}$	\bar{x}	$\frac{x_{\max}}{x_{\min}}$	\bar{x}	
<i>Предкавказский</i>										
Горный Дагестан	$\frac{K_2}{\text{на самоизливе}}$	48	$\frac{Cl\ 99}{Na\ 92\ Ca\ 6}$	$\frac{0,84}{0,21}$	0,62	$\frac{2,1}{0,5}$	1,72	$\frac{0,85}{0,41}$	0,62	Берикей
<i>Предкарпатский</i>										
Внешняя зона	$\frac{N}{1,8-2,3}$	25	$\frac{Cl\ 89-99}{Na\ 85-98\ Ca\ 6-8}$	$\frac{0,0106}{0,005}$	0,009	$\frac{0,6}{0,008}$	0,03	$\frac{0,92}{0,006}$	0,01	Кохановская, Рудки, Опары
	$\frac{N\ srm}{3,2-3,5}$	193	$\frac{Cl\ 97-99}{Na\ 68-74\ Ca\ 18-21}$	$\frac{0,1}{0,06}$	0,08	$\frac{2,0}{0,8}$	1,7	$\frac{18}{13}$	16	Чижевичи
	$\frac{N}{1,9-2,3}$	175	$\frac{Cl\ 97-99}{Na\ 81-90\ Ca\ 8-12}$	$\frac{0,05}{0,008}$	0,02	$\frac{0,8}{0,29}$	0,7	0,1	0,5	Рассольная, Ольховка
Внутренняя зона	$\frac{P_3}{5,0-6,3}$	230	$\frac{Cl\ 100}{Na\ 70-80\ Ca\ 18-22}$	$\frac{1,0}{0,007}$	0,01	$\frac{4,2}{0,6}$	1,8	$\frac{34,0}{1,8}$	21,5	Лугская
<i>Закарпатский</i>										
Чоп-Мукачевская и Солотвинская впадины	$\frac{N}{0,3-1,2}$	12	$\frac{Cl\ 77-99}{Na\ 98-99}$	$\frac{0,02}{0,005}$	0,01	$\frac{0,7}{0,005}$	0,02	$\frac{0,8}{0,02}$	0,05	Иршавская, Залужская, Рос-токи
<i>Западно-Туркменский</i>										
Северный борт	$\frac{N}{1,4-2,1}$	191	$\frac{Cl\ 100}{Na\ 67-82\ Ca\ 15-24}$	$\frac{1,07}{0,20}$	0,51	$\frac{4,16}{2,51}$	3,5	$\frac{1,6}{0,35}$	1,03	Небит-Даг, Монжуклы, Боя-Даг, Челекен

Несмотря на аналогичные примеры гидрохимических инверсий во многих нефтегазоносных провинциях СССР (Средняя Азия, Предкавказье и др.), их нестабильный и узко локальный характер проявления не дает основания считать газоконденсатный процесс решающим в региональном накоплении рудных элементов в подземных водах.

Нижезалегавшие хлоридные кальциевые рассолы отличаются значительно более высокими содержаниями солевых компонентов и металлов. Обычно они фиксируют зону затрудненного водообмена под структурно-литологическим экраном (зона III).

Рис. 38. Изменение с глубиной отношений редких и солевых макрокомпонентов в углеводородных рассолах Украинских Карпат

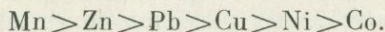
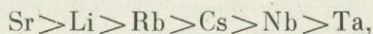


При наличии ниже газоконденсатной залежи может образоваться еще одна зона конденсатных вод с пониженной минерализацией и соответственно с повышенными гидрокарбонатностью и щелочностью (зона IV).

Соотношение микроэлементов в обеих зонах конденсатных вод сдвинуто в сторону наиболее летучих компонентов: бора, лития, цезия, иода (в % минерализации).

Темпы роста содержаний цезия, лития, меди, цинка, свинца и других металлов с глубиной ускоряются. Их концентрация приобретает максимальные значения в самой нижней зоне квазизастойного режима (зона V). Здесь на глубине 5—6,5 км формируются углеводородные рассолы кальциевого типа, наиболее обогащенные широким комплексом металлов (см. табл. 42).

Тенденция к накоплению соответствует кларковым содержаниям металлов:



Границы между гидрохимическими и гидродинамическими зонами весьма четко выделяются и по изменению соотношений рудных и солевых макроэлементов. Например, калий-литиевые, калий-рубидиевые, калий-цезиевые, кальций-стронциевые, натрий-литиевые, натрий-калиевые, натрий-хлорные и хлор-

бромные отношения в подэкранных (подсолевых или поднадвиговых) зонах резко понижаются, а литий-рубидиевые, цезий-хлорные, рубидий-цезиевые, кальций-магниевые возрастают (рис. 38). Это позволяет использовать данные отношения в качестве показателя закрытости, а следовательно, и потенциальной нефтегазоносности глубокозалегающих структур.

АЗОТНО-МЕТАНОВЫЕ РАССОЛЫ КАЛИЕНОСНЫХ ОБРАЗОВАНИЙ

Особенности распределения металлов в этих рассолах рассматриваются в ряде работ советских и зарубежных исследователей. Большинство из них отдают предпочтение седиментационно-эпигенетической гипотезе (Бойко, 1969; Валяшко и др., 1973; Петриченко, 1974). Однако в некоторых монографиях последних лет (Созанский, 1974 и др.) их происхождение связывают главным образом с эндогенными процессами на основании пространственного совмещения галогенных, вулканогенных и рудных образований. Геохимия этих формаций нами изучалась в пределах Украинских Карпат, где калиеносные породы развиты в зоне сочленения Внешней и Внутренней зон Предкарпатского прогиба, а также в центральной, наиболее погруженной части Внутренней зоны. Менее глубокий Закарпатский прогиб характеризуется отсутствием калийных месторождений, промышленных нефтяных залежей и металлоносных азотно-метановых рассолов.

Калийные месторождения Предкарпатского прогиба приурочены к миоценовым верхневоротыщенской и баличской свитам и представлены скоплениями преимущественно сульфатно-хлоридных калийно-магневых солей (каинитовые, сильвинитовые, лангбейнитовые и др.). Мощность соленосных отложений здесь достигает 500—650 м.

Верхняя часть соляных залежей выщелочена инфильтрационными водами до состояния гипсово-глинистой шляпы. Поэтому надсолевой водоносный комплекс отличается чрезвычайной пестротой химического состава и максимальной амплитудой колебания общей минерализации (10—300 г/л). Большая часть микроэлементов, особенно редкие металлы, присутствует в надсолевых сульфатных кальциевых и сульфатно-хлоридных натриевых водах в пониженных концентрациях (см. табл. 42). К основанию гипсово-глинистой шляпы минерализация вод увеличивается до 300—400 г/л и они приобретают хлоридно-сульфатный натриево-магниевый и натриево-кальциевый состав. Количество стронция, брома и бора возрастает в них до нескольких десятков миллиграммов в литре, а рубидия — до 1—2 мг/л.

В межсолевом водоносном комплексе содержание сульфатов не превышает 1—2 мг·экв-%, а количество калия и магния достигает максимальных значений.

В межсолевых хлоридных натриево-магниевых водах Калуш-Гольиньского, Моршинского и Стебникского месторождений обнаружено до 600 мг/л стронция, 6 мг/л рубидия и до 0,5 мг/л цезия. Калий-рубидиевые, калий-цезиевые, натрий-литиевые, натрий-хлорные, хлор-бромные и кальций-магниевые отношения в подсолевых и межсолевых рассолах более низкие, чем в надсолевых водах (см. табл. 42). По мере приближения к солевому контакту эти отношения заметно возрастают, что позволяет использовать их в качестве поискового гидрохимического показателя на калиеносные породы. Большой поисковый интерес представляет рубидий-цезиевое отношение, так как содержание рубидия и цезия в калийных солях и межкристалльных рассолах определяется главным образом

карналлитом, осаждающимся совместно с этими элементами на самой поздней стадии сгущения морской воды при минерализации 365—370 г/л.

В отличие от подсолевых кальциево-натриевых металлонесных рассолов межсолевые магниевые рассолы характеризуются преобладанием рубидия над литием и более низким содержанием стронция, который начинает осаждаться на более ранних «догалитовых» стадиях сгущения морской воды. Литий не проявляет изоморфизма с калием и поэтому не участвует в хемогенной седиментации калийных солей, накапливаясь селективно в глинистых осадках. Галитовые соли и сопутствующие им азотные рассолы выщелачивания не содержат повышенных концентраций металлов, несмотря на следы активных подводных вулканических излияний как в Закарпатском, так и в Предкарпатском прогибах (Малеев, 1972).

УГЛЕКИСЛЫЕ ТЕРМАЛЬНЫЕ ВОДЫ СКЛАДЧАТЫХ ОБЛАСТЕЙ

Металлонесные термальные воды, содержащие более 1000 мг/л свободной углекислоты, распространены только в структурных зонах, характеризующихся высокой плотностью тепловых потоков (2,3—2,5 мккал/см²·с). Обычно она в 2 раза и более превышает плотность тепловых потоков тех структурных зон, где углекислые воды либо отсутствуют, либо формируются на очень больших глубинах.

Напряженный геотермический режим провинций углекислых вод сочетается обычно с широким распространением молодых интрузий и эффузивных пород (Закарпатье, Кавказ, Забайкалье, Приморье и др.).

Открытые очаги разгрузки металлонесных наиболее минерализованных хлоридных углекислых вод тяготеют к зонам пересечения разнонаправленных разломов. Например, в пределах наиболее изученных нами Украинских Карпат углекислые воды, обогащенные металлами, распространены в двух структурных зонах глубинных разломов субширотного простирания, пересекаемых более молодыми поперечными нарушениями. Одна из этих зон (Закарпатская) вытянута вдоль северного борта Закарпатского прогиба, а вторая — по северной окраине Припаннонской впадины (см. рис. 35). Все месторождения углекислых вод пространственно совмещены с рудными полями, расположенными в тектонически нарушенных мобильных зонах сочленения горстовых поднятий палеозойского кристаллического фундамента (Вышковское, Беганьское, Ужгородское) и соленосных депрессий (Солотвинская и др.).

Формирование солевого состава углекислых металлонесных хлоридных вод весьма сходно с формированием охарактеризованных выше углеводородных рассолов нефтяного типа. На пространственную связь углекислых металлонесных рассолов с галогенными образованиями и нефтегазопроявлениями указывают высокие концентрации хлоридных ионов (до 76 000 мг/л), брома (до 50 мг/л), иода (до 20 мг/л), стронция (до 80 мг/л) и значительные примеси (более 5—10%) углеводородных газов. Количество углекислоты быстро нарастает с глубиной. Например, по данным опробования скважин на Шаянском месторождении углекислых вод, пространственно совмещенном с ртутным месторождением, концентрация растворенной углекислоты на глубине 250 м достигает 25—28 г/л.

Относительно низкие величины окислительно-восстановительного потенциала (от +0,01 до +0,04 В) указывают на восстановительные условия формирования углекислых вод в гидрогеологически закрытых структурах.

Содержание металлов и сопутствующих микроэлементов в углекислых водах Карпат и Закарпатья

Возраст водовмещающих пород	Темпера- тура, °С	рН	СО ₂ , г/л	Минерали- зация, г/л	Преобладающие макроионы, мг·экв-%	Содержание, мг/л (числитель— пределы, знаменатель—среднее)		
						Rb	Cs	Sr
<i>Закарпатская зона разломов</i>								
НСО ₃ -Na и НСО ₃ -Na-Mg								
$\frac{P}{200-900}$	8-24	6,5-7,2	1,5-2,4	18-29	$\frac{(HCO_3+CO_3) 86-94}{Na 74-99 Mg 7-16}$	$\frac{0,2-0,8}{0,5}$	$\frac{0,01-0,08}{0,04}$	$\frac{2-17}{6}$
НСО ₃ -Cl-Na-Ca; Cl-НСО ₃ -Na-Ca								
$\frac{K+P}{85-120}$	9-14	6,3-6,6	1,6-3,2	5-8	$\frac{HCO_3 21-54 Cl 23-75}{Na 62-82 Ca 12-34}$	$\frac{0,1-1,0}{0,6}$	$\frac{0,03-0,1}{0,07}$	$\frac{3-28}{12}$
Cl-Na и Cl-Na-Ca								
$\frac{K+P}{117-220}$	11-32	6,7-6,8	1,2-2,2	13-37	$\frac{Cl 75-84}{Na 80-97 Ca 3-16}$	$\frac{0,1-2,5}{1,3}$	$\frac{0,05-0,2}{0,1}$	$\frac{12-30}{18}$
<i>Припанионская зона разломов</i>								
НСО ₃ -Na и НСО ₃ -Cl-Na								
$\frac{P+PZ}{2000-2047}$	80-86	6,9-7,3	1,8-3,5	18-24	$\frac{(HCO_3+CO_3) 86-89}{Na 85-99}$	$\frac{0,1-0,4}{0,3}$	$\frac{0,03-0,05}{0,04}$	$\frac{3-17}{6}$
НСО ₃ -Cl-Na-Ca и Cl-НСО ₃ -Na-Ca								
$\frac{N_2}{100-240}$	20-25	6,8-7,1	2,5-3,0	3,4-6,5	$\frac{HCO_3 19-76 Cl 23-72}{Na 70-86 Ca 5-15}$	$\frac{0,1-0,6}{0,4}$	$\frac{0,02-0,1}{0,06}$	$\frac{2-10}{5}$
Cl-Na								
$\frac{N_2}{550-600}$	40-43	6,3-6,5	1,1-1,3	125-130	$\frac{Cl 96-98}{Na 97-99}$	$\frac{0,8-2,4}{1,9}$	$\frac{0,7-0,9}{0,8}$	$\frac{75-80}{78}$

Возраст водопроницающих пород	Содержание, мг/л (числитель— пределы, знаменатель—среднее)				Величины отношений						
	F	As	Br	HBO ₂	Na/K	Na/Zi	K/Rb	K/Cs	Rb/Cs	r Na/r Cl	Cl/Br
<i>Закарпатская зона разломов</i>											
HCO ₃ -Na и HCO ₃ -Na-Mg											
$\frac{F}{200-900}$	$\frac{0,4-5}{1,2}$	$\frac{0,01-0,02}{0,015}$	$\frac{4-44}{5}$	$\frac{24-500}{250}$	28-41	250-550	300-450	3000-6400	11-17	6,6-10	98-260
HCO ₃ -Cl-Na-Ca; Cl-HCO ₃ -Na-Ca											
$\frac{K+F}{85-120}$	$\frac{0,1-0,8}{0,3}$	$\frac{0,003-0,06}{0,01}$	$\frac{6-20}{18}$	$\frac{50-600}{150}$	52-72	200-600	36-220	60-700	4-8	0,9-1,0	161-320
Cl-Na и Cl-Na-Ca											
$\frac{K+F}{117-220}$	$\frac{0,2-0,6}{0,4}$	$\frac{0,01-60}{15}$	$\frac{10-66}{40}$	$\frac{88-995}{530}$	16-66	74-240	17-66	70-5500	9-27	0,6-0,9	350-640
<i>Припанионская зона разломов</i>											
HCO ₃ -Na и HCO ₃ -Cl-Na											
$\frac{P+PZ}{2000-2047}$	$\frac{2,5-3}{2,8}$	$\frac{0,002-0,005}{0,003}$	$\frac{9-14}{11}$	$\frac{220-460}{289}$	71-78	900-1200	245-280	1220-3100	5-11	41,9-69	60-62
HCO ₃ -Cl-Na-Ca и Cl-HCO ₃ -Na-Ca											
$\frac{N_2}{100-240}$	$\frac{0,4-1,5}{0,6}$	$\frac{0,003-0,02}{0,007}$	$\frac{3-6}{4}$	$\frac{14-48}{36}$	70-74	400-500	115-150	600-720	5-6	1,0-1,5	150-158
Cl-Na											
$\frac{N_2}{550-600}$	$\frac{0,3-0,5}{0,4}$	$\frac{0,001}{-}$	$\frac{44-47}{46}$	$\frac{180-210}{195}$	600-614	3000-3100	26-27	75-78	2-3	0,6-0,7	1500-1600

По солевому и микроэлементному составам, отражающим геохимические и гидродинамические условия формирования, мы разделяем углекислые воды на следующие четыре типа (табл. 44).

1. Пресные холодные гидрокарбонатные кальциевые воды в зоне интенсивного водообмена и рассеяния металлов.

2. Минерализованные (до 23 г/л) субтермальные (до 25° С) гидрокарбонатные натриевые воды содового типа в полураскрытой слабопромываемой зоне с повышенным содержанием наиболее летучих редких элементов.

3. Термальные (более 40° С) рассолы хлоридного натриево-кальциевого состава с минерализацией до 50 г/л, обогащенные редкими щелочными и другими легколетучими (бор, мышьяк, ртуть) элементами в глубокопогребенных, тектонически экранированных структурах.

4. Хлоридные натриевые термальные рассолы (более 100 г/л) погребенных соленосных отложений, обогащенные помимо легколетучих металлов тяжелыми металлами.

Первый тип пресных, обычно слабонапорных вод формируется на небольших глубинах в самой верхней раскрытой промываемой части структур и поэтому не содержит повышенных количеств микроэлементов.

Второй тип более глубоко залегающих содовых углекислых вод приурочен к карбонатным породам и характеризуется повышенным содержанием фтора и бора (см. табл. 44). Например, часто открытые и скрытые очаги разгрузки этих вод встречаются в Пеннинской зоне Восточных Карпат (месторождение Криница, Польша), отличающейся широким распространением юрских известняковых массивов. С глубиной содержание микроэлементов растет параллельно росту концентрации хлоридных ионов, достигая максимальных значений в тектонически экранированных гидрогеологических структурах.

Как показано на рис. 36, под региональными надвигами формируется третий тип хлоридных натриевых и натриево-кальциевых углекислых вод, наиболее обогащенных литием, мышьяком (до 60 мг/л) и бором (до $n \cdot 10^3$ H_3BO_3 мг/л). Открытые очаги разгрузки этих вод прослеживаются вдоль глубинных разломов. Воды данного типа характеризуются самыми низкими отношениями натрия к литию и калия к рубидию (см. табл. 45).

Четвертый тип углекислых рассолов хлоридного натриевого состава отличается необычно высокой минерализацией (125—130 г/л), повышенным содержанием стронция (78 мг/л) и пониженным для такой минерализации — брома.

ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЕ СИСТЕМЫ ОБЛАСТЕЙ АКТИВНОГО ВУЛКАНИЗМА

Познание закономерностей распространения рудных компонентов в термальных водах областей современного вулканизма расширяет наши представления о наиболее вероятном составе рудообразующих растворов и механизме формирования зональности эндогенных ореолов гидротермальных месторождений. Как показали исследования металлоносности термальных вод Камчатки и Курильских островов, распределение в них рудных элементов зависит от разнообразных факторов, среди которых главную роль играют кислотно-щелочные свойства среды миграции, температура, солевой и газовый составы гидротерм, их связь с процессами современного вулканизма, петрохимический состав вмещающих пород, гидрогеологические и структурно-геологические условия формирования гидротермальных систем.

Среди многообразия химических типов термальных вод наибольшей концентрацией рудных элементов в областях активного вулканизма отличаются:

1) ультракислые сульфатные и хлоридные fumarольные термы, насыщенные преимущественно сернистыми и углекислым газами;

2) азотно-углекислые перегретые гидротермы хлоридного калиево-натриевого типа;

3) углекислые субтермальные хлоридные натриевые воды.

Первая группа fumarольных гидротерм формируется в результате конденсации вулканических эксгаляций в поверхностных и неглубоких грунтовых водах, имея узко локальное распространение в кальдерах, кратерах и на склонах активных вулканических структур. Большая часть металлов, присутствующих в fumarольных эксгаляциях, рассеивается вместе с галоидными, сернистыми и углекислыми газами, а также водяными парами. Накопление преимущественно халькофильной группы элементов в fumarольных термах происходит лишь при взаимодействии кислых газов с вмещающими породами в неглубоких бессточных водоемах (табл. 45).

Вторая группа термальных вод отличается наиболее мощными гидротермальными проявлениями. Их состав формируется на больших глубинах в зоне активных термометаморфических процессов. Вследствие отсутствия мощных толщ соленосных или морских глинистых отложений общая минерализация металлоносных хлоридных гидротерм областей активного вулканизма не превышает 10 г/л. Наиболее крупные месторождения этих вод локализуются в межгорных депрессиях и тяготеют к зонам глубинных долгоживущих разломов. По геологическому строению это сложные двухъярусные водоносные системы, в верхнем ярусе формируются слабоминерализованные (до 2 г/л) сульфатно-хлоридные термы с низким содержанием металлов, а в нижнем экранированном — минерализованные хлоридные калиево-натриевые типы с повышенной концентрацией легколетучих металлов (мышьяк 8 мг/л, бор 20 мг/л, фтор 10 мг/л, рубидий до 3 мг/л, цезий до 0,8 мг/л).

Одним из наиболее крупных месторождений последнего типа является Паужетское месторождение гидротерм на Южной Камчатке.

Минерализация азотно-углекислых вод этого месторождения колеблется от 3 до 3,5 г/л. Термальное поле расположено на северо-западном склоне Камбального хребта. Основной водоносный комплекс представлен псефитовыми туфами андезито-дацитового и андезито-базальтового составов. Его экранируют слабопроницаемые алевролиты, алевропелиты и пелитовые туфы дацита, препятствующие охлаждению и разбавлению металлоносных термальных вод. Несмотря на относительно невысокие абсолютные содержания легколетучих металлов, хлоридные гидротермы областей активного вулканизма отличаются от термальных вод аналогичного химического состава, формирующихся в областях потухшего вулканизма, более высоким коэффициентом концентрации (отношение содержания элемента к общей минерализации) легколетучих металлов и металлоидов (табл. 46).

Гидротермальные месторождения азотно-углекислых хлоридных вод с повышенным содержанием металлов распространены и в других районах Камчатки (Узон, Долина Гейзеров, Киреунские источники и др.). Все они характеризуются многодебитными стабильными по составу высокотемпературными (94—100° С) очагами разгрузки. Огромные запасы перегретых паров и вод свидетельствуют о том, что потенциальные возможности переноса металлов этими хлоридными гидротермами очень велики. Однако вследствие отсутствия регионально выдержанных водоупоров большая часть металлов, выносимых гидротермами на поверхность, рассеивается.

Распространение металлов и металлоидов в термальных водах

Химические группы вод	Температура, °C	pH Еh, В	Минерализация, г/л	Преобладающие макроионы, мг. экв.-%
I. Сернисто-углекислые фумаролы и сольфатары	Ультракислые хлоридные	100—80	$\frac{1}{0,9}$	До 70,0 $\frac{\text{Cl } 90-99}{\text{H } 60-81 \text{ Al } 5-10}$
	Кислые хлоридно-сульфатные и сульфатно-хлоридные	100—80	$\frac{1-1,5}{0,9-0,8}$	» 20,0 $\frac{\text{SO}_4 \text{ } 30-80 \text{ Cl } 25-65}{\text{Na } 60-90 \text{ Fe } 20-30 \text{ Al } 50-70}$
	Кислые сульфатные	80—95	$\frac{1,5-3,5}{0,8-0,6}$	» 10,0 $\frac{\text{SO}_4 \text{ } 65-90 \text{ HSO}_4 \text{ } 21-25}{\text{Na } 55-75 \text{ H } 25-80 \text{ Al } 30-40}$
II. Азотно-углекислые термы	Хлоридные щелочные	>100	$\frac{7,5-8,5}{\text{От } -0,2 \text{ до } +0,3}$	» 5,0 $\frac{\text{Cl } 90-98}{\text{Na } 85-90}$
	Щелочные сульфатные и сульфатно-хлоридные	>100	$\frac{8-9}{0,3-0}$	» 1,5 $\frac{\text{SO}_4 \text{ } 70-90 \text{ Cl } 25-35}{\text{Na } 94-100}$
III. Азотные термы	Сульфатно-хлоридные щелочные	До 100	$\frac{8-9}{\text{От } -0,1 \text{ до } +0,2}$	» 1,5 $\frac{\text{SO}_4 \text{ } 50-80 \text{ Cl } 20-45}{\text{Na } 65-78 \text{ Ca } 25-30}$
	Сульфатные щелочные	» 80	$\frac{8-9,5}{0,15}$	» 2,0 $\frac{\text{SO}_4 \text{ } 50-70 \text{ Cl } 15-20}{\text{Na } 68-80 \text{ Ca } 10-15}$
	Сульфатно-хлоридно-карбонатные щелочные	» 85	$\frac{8,5-9,5}{0,1}$	» 0,6 $\frac{\text{SO}_4 \text{ } 32-38 \text{ Cl } 30-36 \text{ CO}_3 \text{ } 15-20}{\text{Na } 90-95}$

областей современного (активного) вулканизма СССР

Максимально обнаруженное содержание микрокомпонентов, мг/л*																	
Cu	Zn	Pb	Au	Ag	Mo	W	Hg	Cd	Ge	As	F	B	Mn	Li	Rb	Cs	
0,15	0,2	0,1	0,003	0,012	0,005	0,002	0,004	0,005	0,02	10	50,4	30	25	2,5	1,0	0,07	
51,0	5,0	32	He обн.	0,015	0,002	0,001	0,003	0,1	0,01	30	13,5	35	4,5	2,8	0,6	0,28	
0,4	20,0	0,3	То же	0,01	He обн.	0,001	0,02	0,032	0,004	15,0	2,5	9	20	2,1	0,3	0,12	
0,1	0,6	0,03	»	0,009	0,01	0,01	0,015	0,14	0,02	8,0	1,7	20	30,0	6,5	1,7	0,67	
0,1	0,4	0,04	»	0,008	0,02	0,032	He обн.	0,005	0,016	2,0	10	2,0	1,2	1,3	0,16	0,12	
0,2	0,5	0,02	0,001	0,01	0,05	0,072	0,02	0,001	0,024	2,5	7,0	4,5	0,02	0,86	0,07	0,04	
0,002	0,01	0,003	He обн.	0,005	0,03	0,022	He обн.	0,001	0,007	2,5	4,0	4,0	0,025	0,7	0,04	0,08	
0,003	0,005	0,003	То же	He обн.	0,03	0,024	0,01	He обн.	0,007	2,0	3,6	8,0	0,2	2,4	0,11	0,02	

ГЕО и ИМГРЭ.

10 Заказ 1085

* По результатам химических анализов 155 проб воды, выполненных в лабораториях ВСЕГИН

Распределение редких щелочных металлов в подземных

Районы распространения	Возраст водовмещающих пород	Средняя минерализация, г/л	Преобладающие макроионы, мг. экв.-%	Литий								
				N	Li · 10 ⁶	M	$\frac{x_{min}}{x_{max}}$	\bar{x}	S	V		
Дальний Восток	Q _{IV} —	2,37	SO ₄ 30—99 Cl 1—76 HCO ₃ 14—21 Na 36—91 Ca 1—20 Mg 1—15 Al 1—25	11	44,3	$\frac{0,07}{2,80}$	1,05	1,005	95,7			
			Сернисто-углекислые									
			Q _{1—N₂} 0—1,16	4,40	Cl 62—99 SO ₄ 1—10 CO ₃ 1—4 Na 86—95 K 1—8	12	83,2	$\frac{1,1}{9,5}$	3,66	2,54	69,4	
					Азотно-угле							
					Q, P—N ₂ 0—0,2	5,1	Cl 47—79 SO ₄ 10—37 HCO ₃ 10—23 Na 57—87 Ca 9—39	7	73,3	$\frac{2,2}{6,0}$	3,74	12,97
Углекислые												
Q, P—N ₂ 0—1,2	1,77	SO ₄ 41—90 Cl 13—65 (Na+K) 51—98 11—40 Mg 1—17	22	28,3	$\frac{0,09}{1,35}$	0,5	0,37	70				
		Азотно-щелоч										
N ₂ —P 0—0,15	24,9	Cl 54—60 HCO ₃ 46—49 (Na+K) 90—92	1	—	—	8,75	—	—				
Кавказ	AR—PR, RZ, J 0—0,1	11,3	Cl 27—87 HCO ₃ 12—58 (Na+K) 56—94 Ca 4—25	16	99	$\frac{4,6}{20,0}$	11,2	4,54	40,5			
			Углекислые									
Украина	K ₂ , N До 2,0	34,5	Cl 91—99 HCO ₃ 1—6 (Na+K) 92—99 Ca 1—7	3	40,2	$\frac{12,95}{14,40}$	13,85	—	—			
			P 0,2—0,9	22	HCO ₃ 89—94 Cl 6—10 Na 74—99 Mg 7—16	25	72,7	$\frac{2}{24}$	16	5,1	43	
					N ₂ , P 0,09—0,22	5,9	HCO ₃ 19—76 Cl 23—75 Na 62—86 Ca 12—34	28	41	$\frac{0,1}{9,0}$	2,5	2,2
P ₃ , N ₁ 0,12—0,6	60	Cl 86—98 Na 97—99	14	41,6	$\frac{15}{112}$	25	2,6	92				

водах областей современного и альпийского вулканизма

N	Рубидий					Цезий					Средние величины отношений							
	Rb · 10 ⁶	M	$\frac{x_{min}}{x_{max}}$	\bar{x}	S	V	N	Cs · 10 ⁶	M	$\frac{x_{min}}{x_{max}}$	\bar{x}	S	V	$\frac{Na}{K}$	$\frac{Na}{Li}$	$\frac{K}{Rb}$	$\frac{K}{Cs}$	$\frac{Rb}{Cs}$
ного вулканизма																		
фумарольные термы																		
11	10,6	$\frac{0,05}{0,6}$	0,25	0,155	62,0	11	5,5	$\frac{0,03}{0,28}$	0,13	0,085	65,4	7,6	497	275	529	1,92		
кислые термы																		
12	16,1	$\frac{0,16}{2,48}$	0,71	0,662	96,0	12	7,5	$\frac{0,07}{0,72}$	0,33	0,195	60,0	17,6	361	106	228	2,15		
термы																		
7	7,3	$\frac{0,15}{0,57}$	0,37	0,161	43,5	7	5,87	$\frac{0,077}{0,71}$	0,3	0,28	93,0	10,5	311	298	367	1,23		
ные термы																		
22	4,1	$\frac{0,02}{0,46}$	0,072	0,107	148,6	22	1,96	$\frac{0,003}{0,2}$	0,035	126	17,0	760	310	638	638	2,06		
1	—	—	0,060	—	—	1	—	—	Менее 0,01	—	—	4,5	64,7	28,1	—	—		
ного вулканизма																		
воды																		
16	14,1	$\frac{0,32}{3,1}$	1,59	1,03	64,8	16	17,6	$\frac{0,50}{4,35}$	1,99	1,1	55,3	31,5	311	135	108	0,79		
3	3,1	$\frac{0,9}{1,16}$	1,07	—	—	3	11,6	$\frac{3,38}{4,68}$	3,99	—	—	89,5	82,5	150	40,1	0,27		
25	2,3	$\frac{0,01}{0,08}$	0,5	0,25	58,5	15	0,2	$\frac{0,01}{0,08}$	0,04	0,4	68,2	35	600	375	4700	14		
26	3,9	$\frac{0,01}{1,25}$	0,23	0,35	6,78	22	0,5	$\frac{0,01}{0,12}$	0,03	0,34	63,5	46,5	650	563	4133	7,3		
14	14	$\frac{0,8}{24}$	1,5	0,8	68,8	12	14	$\frac{0,05}{0,9}$	0,45	0,18	66	350	390	47,2	2800	6,5		

Районы распространения	Возраст водовмещающих пород	Средняя минерализация, г/л	Преобладающие макроионы, мг·экв-%	Литий					
				N	Li·10 ⁵	M	$\frac{x_{min}}{x_{max}}$	\bar{x}	S
<i>Области неогенового и</i>									
Средняя Азия	$\frac{P_1}{\text{До } 0,6}$	5,6	$\frac{Cl \ 19-74 \ HCO_3 \ 21-43 \ SO_4 < 1-38}{(Na+K) \ 73-90 \ Ca \ 5-13 \ Mg < 1-13}$	4	32,1	$\frac{0,01}{2,4}$	1,8	—	—
	$\frac{PZ-MZ}{\text{Поверхность}}$	7,6	$\frac{Cl \ 5-59 \ HCO_3 \ 25-89}{(Na+K) \ 70-84 \ Ca \ 12-84}$	4	76,2	$\frac{2,0}{8,8}$	5,8	—	—
	$\frac{PR}{\text{Поверхность}}$	54,9	$\frac{Cl \ 86-90 \ HCO_3 \ 7-10}{(Na+K) \ 87-91}$	1	260	—	143	—	—
Забайкалье	K_1	5,3	$\frac{HCO_3 \ 97-99}{Na \ 84-88 \ Ca \ 8-10 \ Mg \ 8-11}$	1	82,2	—	4,35	—	—
	$J-K_1$	16,4	$\frac{HCO_3 \ 98-99}{(Na+K) \ 81-85 \ Mg \ 14-16}$	1	113	—	18,6	—	—
	$PZ-MZ$	2,3	$\frac{HCO_3 \ 97-99}{Ca \ 36-40 \ Mg \ 36-38}$	1	274	—	6,3	—	—

Третий тип металлоносных термальных вод, насыщенных в основном (95—99%) углекислотой, формируется в гидростатически более закрытых частях глубинных разломов по периферии молодых, иногда погребенных вулканических структур.

Наиболее крупные месторождения металлоносных гидротерм данного типа (Налачевские, Краеведческие, Пущинские источники и др.) расположены в центральной и восточной зонах Камчатки.

По химическому составу, абсолютному и относительному содержаниям рудных элементов, а также ассоциации последних они почти не отличаются от углекислых хлоридных гидротерм областей потухшего альпийского вулканизма (Карпаты, Кавказ и др.). Соотношение редких щелочных металлов в углекислых и азотно-углекислых термальных водах примерно одинаково (10 : 2 : 1; 10 : 1 : 1), что указывает на весьма близкие палеогеохимические условия формирования их микроэлементного состава, несмотря на разную интенсивность вулканических процессов в районах расположения этих гидротерм.

По геохимическим и термодинамическим особенностям рассеяния и на-

N	Рубидий					Цезий					Средние величины отношений								
	Rb·10 ⁵	M	$\frac{x_{min}}{x_{max}}$	\bar{x}	S	V	N	Cs·10 ⁵	M	$\frac{x_{min}}{x_{max}}$	\bar{x}	S	V	$\frac{Na}{K}$	$\frac{Na}{Li}$	$\frac{K}{Rb}$	$\frac{K}{Cs}$	$\frac{Rb}{Cs}$	
<i>мезозойского вулканизма</i>																			
4	17,5	$\frac{0,3}{1,3}$	0,98	—	—	4	—	—	Менее 0,01	—	—	—	—	108	1114	5,33	—	—	
4	7,0	$\frac{\text{Менее } 0,01}{0,8}$	0,53	—	—	4	7,5	$\frac{\text{Менее } 0,01-1,12}{0,8}$	0,57	—	—	—	—	16,0	58,5	48,2	0,93	—	
—	—	—	Нет св.	—	—	—	—	—	Нет св.	—	—	—	—	8,0	10,6	—	—	—	
1	0,94	—	0,05	—	—	1	1,1	—	0,06	—	—	—	—	281	—	—	—	0,83	
1	0,45	—	0,084	—	—	1	1,5	—	0,24	—	—	—	—	93,9	201	475	166,2	0,36	
1	6,1	—	0,140	—	—	1	2,6	—	0,065	—	—	—	—	13,8	—	—	—	2,1	

копления в термальных водах рудные элементы могут быть подразделены на две группы:

- 1) легколетучих элементов, свободно мигрирующих и накапливающихся как в кислых, так и в щелочных средах в широком диапазоне Eh;
- 2) труднолетучих металлов, легко мигрирующих и накапливающихся преимущественно в кислых гидротермальных средах с высокими величинами Eh.

Наиболее типичными представителями первой группы элементов являются мышьяк, сурьма, бор, фтор, иод, бром, ртуть, литий, рубидий, цезий; второй — медь, цинк, золото, серебро, никель, кобальт.

Соответственно разными для этих групп металлов являются и условия рудоотложения на подвижных во времени и пространстве геохимических барьерах. Наиболее распространенный в областях активного вулканизма кремнистый барьер определяет осаждение и накопление преимущественно редких щелочных металлов, а сероводородно-сульфатный — тяжелых металлов и металлоидов, образующих труднорастворимые сульфиды.

Универсально благоприятной средой для переноса и накопления в водной фазе почти всех металлов является кислая хлоридная среда, в которой металлы образуют наиболее растворимые комплексы AuCl_2 , AuCl_4^- , PbCl^+ , ZnCl^+ , CuCl^+ , CdCl^+ , HgCl^+ и др. Например, максимальные содержания золота (2,6—3 мг/л) установлены в ультракислых ($\text{pH} < 1$; $E_h > 0,9 \text{ В}$) высокотемпературных (более 100°С) fumarолах хлоридного типа (фумаролы вулкана Эбеко). В сернокислых сульфатных гидросульфатарах, приуроченных к тем же гидротермально измененным породам, золото отсутствует, что объясняется осаждением его в средах, содержащих свободную серную кислоту.

Контрастность гидрохимических аномалий многих элементов в молодых вулканических областях возрастает по мере приближения к активным магматическим очагам. Так, наиболее контрастные аномалии мышьяка (30 мг/л), бора (35 мг/л), фтора (50 мг/л), меди (50 мг/л), цинка (5 мг/л), свинца (32 мг/л) обнаружены в ультракислых, сульфатно-хлоридных fumarольных термах. Возникновение их, вероятно, связано с перерастворением сульфидных и хлоридных новообразований вокруг очагов разгрузки кислых термальных вод.

Накоплению многих тяжелых металлов (Zn, Cu, Fe, Al и др.) в сернокислых гидротермах благоприятствует высокая растворимость их сульфатных соединений.

Соотношение средних содержаний цинка, меди и свинца в слабокислых и щелочных термальных водах примерно следующее: $\text{Zn} : \text{Cu} : \text{Pb} = 10 : 2 : 1$. На участках открытых очагов разгрузки сернокислых гидротерм fumarольного типа оно иногда приобретает другой характер: $\text{Cu} : \text{Pb} : \text{Zn} = 9 : 5 : 1$. Сдвиг в сторону меди и свинца в этих водах происходит скорее всего вследствие накопления и последующего растворения их новообразований. Цинк подвижнее, поэтому он рассеивается в кислых сульфатных гидротермах на большее расстояние, не образуя таких концентрированных вторичных скоплений сульфидных, хлоридных и сульфатных минералов непосредственно около очагов разгрузки термальных вод, как медь и свинец.

На возрастание устойчивости и растворимости хлоридных и бисульфидных комплексов свинца в кислых гидротермальных растворах указывали Г. Хелгесон (1967), П. Б. Бартон и Б. Д. Скиннер (1970), основываясь на результатах экспериментальных исследований растворимости галенита, халькопирита и сфалерита в хлоридных термальных средах.

Проведенные нами (1973) исследования металлоносности гидротермальных систем Курило-Камчатского региона показали, что наиболее благоприятным типом термальных вод для переноса и накопления ртути являются слабокислые на глубине, ощелачивающиеся в приповерхностной зоне хлоридно-сульфатные и хлоридные натриевые термы, газифицирующие азотом и углекислотой. Сероводород и гидросульфид в этих термах присутствуют в количестве 1—1,5 мг/л. Содержание ртути достигает 0,02 мг/л (Адапельские, Начикинские, Паужетские и др.). Сероводородно-углекислые fumarольные термы с $\text{pH} < 4$ содержат в жидкой фазе значительно меньше ртути (до 0,005 мг/л). В парах воды и сернистых газах концентрация ее возрастает до 0,02 мг/л. В очагах разгрузки термальных вод Камчатско-Курильского региона ртуть осаждается либо в виде киновари совместно с сульфидами железа, мышьяка и сурьмы, либо в самородном виде (Озерова и др., 1971; Набоко, Чеглецова, 1974). Повышенные концентрации ртути отмечаются также в кремнисто-карбонатных и сульфатных осадках термальных вод в зоне понижения температуры и давления.

Молибден, вольфрам и германий, обладающие в слабокислых и щелочных водах анионогенными свойствами, наиболее легко мигрируют и накапливаются

в азотных и азотно-углекислых термах разнообразного солевого состава. Их максимальные содержания (молибден 0,03—0,05 мг/л; вольфрам 0,024—0,072 мг/л; германий 0,12—0,16 мг/л) обнаружены в наиболее высокотемпературных щелочных ($pH \geq 8,5$) гидротермах разнообразного солевого состава. Наибольшее содержание германия установлено в сильнощелочных ($pH > 8,5$) высокотемпературных сульфатных натриевых азотно-углекислых термах с повышенной (до 10 мг/л) концентрацией фтора. Редкие щелочные элементы (литий, рубидий, цезий) интенсивно концентрируются в перегретых (более $100^\circ C$) глубинных гидротермах, обогащенных хлоридами.

Помимо указанных групп рудообразующих металлов в термальных водах районов активного вулканизма часто отмечаются высокие концентрации фосфора, ванадия, титана, алюминия и железа. Особенности их распространения и масштабы накопления в термальных водах областей современного вулканизма рассматриваются в работе К. К. Зеленова и др. (1965).

Исследования Л. А. Башариной (1961) вулканических газов показали, что главной формой переноса тяжелых металлов является водорастворимая. В газах и водяных парах содержания их ничтожны. Тем не менее отмечается определенная дифференциация металлов под воздействием температуры газов и паров.

Так, в наиболее высокотемпературных ($500^\circ C$) возгонах обычно преобладают висмут, кобальт, молибден, в среднетемпературных ($250—300^\circ C$) цинк, ванадий, медь. Низкотемпературные ($<100^\circ C$) эксгаляции отличаются преобладанием свинца, мышьяка, ртути.

Косвенным доказательством переноса рудных элементов главным образом в жидкой фазе является несоответствие последовательности отложения их из водяных паров и вулканических газов зональности эндогенных ореолов.

Глава VII

ПАЛЕОГИДРОГЕОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ РАЗВИТИЯ РУДОВМЕЩАЮЩИХ СТРУКТУР

Необходимость разработки методики прогнозирования глубокозалегающих месторождений полезных ископаемых повысила в последние годы интерес к палеогидрогеологическим реконструкциям рудообразующих процессов. Возможности и целесообразность их применения при изучении истории развития рудовмещающих структур были убедительно показаны в работах ведущих советских и зарубежных геологов (Барсуков и др., 1972; Гаррелс, Маккензи, 1974; Горжевский, Козеренко, 1971; Овчинников, 1970; Попов, 1973; Сидоренко, 1975; Смирнов, 1975; Тугаринов, 1973; Хитаров, 1973; Чухров, 1974; Уайт, 1970 и др.). Однако в связи с отсутствием комплексного подхода к решению этой весьма сложной задачи методика палеогидрогеологического анализа рудных районов до сих пор не разработана. Не задаваясь целью полного освещения данной проблемы, автор счел целесообразным кратко ознакомить читателя с собственными методическими приемами, применявшимися при изучении условий формирования и прогнозирования погребенных полезных ископаемых.

ОСНОВНЫЕ ПРИНЦИПЫ ПАЛЕОГИДРОГЕОЛОГИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ИСТОРИИ РАЗВИТИЯ РУДОВМЕЩАЮЩИХ СТРУКТУР

При палеогидрогеологических реконструкциях рудных процессов применяются различные методические приемы, которые определяются задачами, масштабом исследований и типом полезного ископаемого. В первую очередь выясняются палеотектонические, палеогеохимические и палеогеографические условия изучаемых объектов. Далее по характеру эпигенетических и минерало-геохимических изменений водовмещающих пород обычно определяют расположение современных и палеоочагов разгрузки рудоносных флюидов (Щербаков, 1968; Перельман, 1972; Лисицын, 1975; Басков и др., 1973). Относительно детально изучены палеогидрогеологические условия рудных месторождений стратиформного типа, особенно урановых, медных (Германов и др., 1975) и железорудных (Павлов, 1974). Интересные для палеогидрогеологических построений данные о рудной зональности вулканических депрессий приводятся В. Н. Котляром (1970).

Исходный состав, происхождение и механизм движения рудоносных растворов до настоящего времени неясны. Поэтому при палеогидрогеологическом изучении конкретных рудовмещающих структур автор старался восполнить хотя бы частично этот пробел такими природными источниками информации, как эндогенные ореолы гидротермальных месторождений, газо-жидкие включения в минералах и глубокие термальные воды.

Результаты региональных гидрогеологических и геохимических исследований последних лет показали, что геохимическая и гидродинамическая зональности артезианских бассейнов имеют значительно более сложный, а в ряде

случаев и принципиально иной характер, чем это представлялось до сих пор. Анализ материалов гидрогеологического и гидрогеохимического опробования сверхглубоких опорных скважин свидетельствует, например, о незначительной роли горноскладчатых областей в питании глубоких водоносных горизонтов сопряженных гидрогеологических структур. В связи с этим назрела необходимость создания новых научных основ региональных гидрогеологических исследований на базе обобщения современных геологических и геофизических представлений о строении глубоких горизонтов земной коры. Одной из первоочередных задач при этом является разработка методики определения и отображения на картах количественных показателей палеогидрогеологических процессов формирования подземных вод и в первую очередь:

1) продолжительности прогибания гидрогеологических структур на разных этапах развития;

2) интенсивности и направленности тектонических, магматических и гидротермальных процессов, сопровождавших формирование гидрогеологических структур;

3) степени экранирования, мощности и выдержанности региональных водоупоров;

4) глубинности проявления новейших тектонических движений в пределах рудовмещающих гидрогеологических структур, определяющих современное расположение очагов разгрузки глубоких водоносных горизонтов и пространственно связанных с ними глубинных гидродинамических и геохимических аномалий;

5) плотности подземных тепловых потоков и изменений во времени геотермического режима водоносных горизонтов;

6) скорости перемещения подземных геохимических барьеров, определяющих концентрирование различных типов жидких, газообразных и твердых полезных ископаемых на разных уровнях эрозионного среза гидрогеологических структур;

7) гидродинамических условий формирования месторождений полезных ископаемых.

На начальном этапе создания научных основ палеогидрогеологического картирования рудообразующих процессов целесообразно разработать типизацию рудоперспективных гидрогеологических структур примерно следующего характера:

1-й тип — гидрогеологически раскрытые одноярусные структуры, представляющие выступы и поднятия кристаллического фундамента или верхние части их склонов, неблагоприятные для формирования структур-ловушек и геохимических барьеров, обеспечивающих продолжительное сохранение рудных скоплений от разрушения;

2-й тип — полураскрытые гидрогеологические структуры, приуроченные к нижним частям склонов кристаллических массивов и приплатформенным слабо прогибавшимся внешним зонам предгорных прогибов, не испытавшим интенсивного воздействия тектонических и магматических процессов;

3-й тип — глубоко погребенные, практически непромываемые гидрогеологические структуры, приуроченные к осевым частям грабенообразных впадин (авлакогены) платформенных областей и внутренним поднадвиговым частям предгорных прогибов;

4-й тип — инверсионные антиклинальные структуры-ловушки, унаследовавшие глубинные региональные разломы фундамента, экранированные мощными толщами глинистых и соленосных образований.

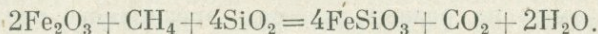
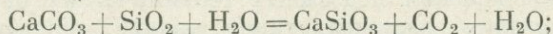
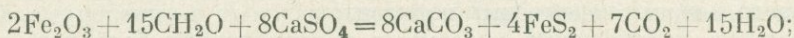
По ассоциациям метаморфогенных минералов и эпигенетическим изменениям водовмещающих пород, которые целесообразно отображать на прогнозных картах и разрезах, можно также судить о палеогеохимических условиях миграции, накопления и осаждения рудных элементов. Например, на повышенную кислотность глубоких термальных рассолов обычно указывают скопления магнэзиально-железистых минералов (биотит и др.), а на повышенную щелочность среды — альбитизация, карбонатизация и кварц-мусковитизация водовмещающих пород.

Анализ региональных закономерностей распространения сульфатных вод и наиболее крупных стратифицированных сульфидных месторождений показал совпадение их нижних границ залегания. Это указывает на возможность использования палеогеохимических построений для широкого прогнозирования оптимальных интервалов концентрирования широкого комплекса промышленно ценных компонентов с учетом палеодинамических и современных гидродинамических условий.

Всю геохимическую историю накопления рудных элементов в гидросфере можно разделить на два крупных этапа: дофанерозойский и фанерозойский.

На первом этапе, по мнению ведущих геохимиков (Страхов, 1974; Гаррелс, Маккензи, 1974 и др.), океан имел кислый бессульфатный хлоридный состав, благоприятный для накопления разнообразного комплекса металлов (медь, цинк, свинец, литий, рубидий, цезий, стронций, золото и др.). Активная вулканическая деятельность носила главным образом эффузивный характер.

Реакции взаимодействия вод и пород сопровождались выделением большого количества углекислоты, метана и водорода



Вследствие широкого распространения кремнисто-железистых и других силикатных формаций в океанической воде накапливались железо, марганец, алюминий, органическое вещество CH_2O . В процессе эволюции окислительно-восстановительных процессов морские воды обогащались сульфатами и свободным кислородом. Большая часть последнего вместе с углекислотой выделялась в атмосферу. В результате взаимодействия с карбонатными породами и начавшегося фотосинтеза морские воды к началу палеозоя становятся идентичными современным. В газовой оболочке Земли и поверхностной гидросфере начинает преобладать азот. Поливалентные металлы (железо, марганец, медь и др.) осаждались преимущественно в форме высоковалентных окисных соединений. Повышение Eh и pH воды понижало их растворимость и они могли сохраняться в растворенном состоянии преимущественно в виде комплексоорганических соединений. Разрастающиеся платформенные области и геосинклинали в протерозойское время становятся вмещением подземной гидросферы. Вулканогенный литогенез отходит на второй план. Химический состав Мирового океана приобретает стабильный хлоридно-сульфатный характер.

Существуют и другие суждения по вопросу о времени образования и эволюции состава Мирового океана, допускающие более позднее его возникновение и сохранение бессульфатности (примерно до середины палеозоя). В качестве доказательства используются различные явления: изменения соотношений изотопов серы, смена состава солей, изменение фауны и др. По мнению В. В. Белоусова, перелом в развитии поверхностной гидросферы наступил на границе

палеозоя — мезозоя, когда эпиконтинентальные морские бассейны преобразовались в Мировой океан. Для объяснения причины резкого отличия солености и металлоносности глубоких рассолов древних кембрийских впадин от рассолов более молодых мезозойских бассейнов важное значение имеет правильное представление об эволюции океана. Однако в связи с отсутствием точных критериев этот вопрос остается открытым.

Большой интерес для выяснения глобальных закономерностей распределения подводных очагов разгрузки металлоносных рассолов на дне внутриконтинентальных морей представляют также гипотезы происхождения рифтов.

С появлением данных о наличии мощных толщ эвапоритов в Мексиканском заливе, Красном и Средиземном морях ранее предлагавшиеся гипотезы ювенильного генезиса разгружающихся во впадинах этих бассейнов металлоносных термальных рассолов пересматриваются. На основании наличия признаков как мелководной (слоистость осадков, окатанность зерен доломита, наличие включений пирита, показатели изотопного состава серы, низкое содержание брома и др.), так и глубоководной седиментации (огромная мощность соленосных и терригенно-глинистых толщ) предлагается новая гипотеза «периодически усыхавшего глубоководного бассейна» (Stoffers, Kühn, 1974). По расчетам, для образования 3—4-километровой толщи эвапоритов достаточно семи-восьми морских циклов трансгрессий и регрессий с периодической изоляцией солеродного бассейна от океана.

Компенсационное и дифференцированное погружение дна солеродных бассейнов сопровождалось интенсивными движениями, вулканизмом, образованием разломов и отжатием на этих участках тектонической активизации морских поровых метаморфизованных рассолов в трещиноватые и пористые песчаные коллекторы. Такая гипотеза подтверждается результатами исследований подземных рассолов Карпатского и других регионов страны, что исключает необходимость привлечения для объяснения формирования калийных солей и генетически связанных с ними металлоносных рассолов разгрузки по разломам гипотетических мантийных растворов.

Присутствие в глинисто-соленосных отложениях рудных минералов также не может являться доказательством их эндогенного происхождения ввиду явных признаков низкотемпературных эпигенетических условий образования в зоне смешения глубоких углеводородных металлоносных под- и межсолевых рассолов с менее глубокими сероводородными водами.

Начальный этап развития рудовмещающих структур характеризовался седиментационными и диагенетическими процессами накопления терригенно-обломочного материала и связанного с ним широкого комплекса химических элементов, отражающих минералого-геохимические особенности областей сноса. Главную роль в концентрировании рудных элементов первоначально играли палеогеохимические условия ступеня морской воды и затем интенсивность и продолжительность термометаморфизации рассолов в подземных условиях.

Большой интерес с точки зрения выяснения наиболее дискуссионных вопросов относительно источников рудных элементов в глубоких подземных водах представляет комплексное изучение геохимических закономерностей их распределения в системе вода — порода. Менее убедительными являются пока чисто пространственные сопоставления изменений концентраций рудных, в том числе и редких, элементов с зонами глубинных разломов, роль которых обычно оценивается весьма гипотетично.

Несмотря на весьма разнообразную природу барьеров, общим условием концентрирования и длительного сохранения от выщелачивания и рассеяния

Основные факторы накопления и длительного сохранения рудных веществ в подземных водах и вмещающих породах

Геолого-структурные	Минералого-геохимические	Гидродинамические	Гидрогеохимические	Геотермические
<i>Артезианские седиментационные бассейны платформенных впадин и прилегающих внешних зон прогибов</i>				
<p>Литологические и структурно - экранированные глубоко погребенные антиклинальные (куполовидные) структуры-ловушки в зоне сочленения разнонаправленно перемещавшихся по глубинным разломам структур более высокого порядка (авлакогены, рифтовые зоны и т. п.). Экран соленосный или глинистый</p>	<p>Породы и минералы с активными ионнообменными и сорбционными свойствами (углисто-глинистые, карбонатные, железистые, сульфатные, кремнистые, битуминозные)</p>	<p>Замедленный водообмен, предотвращающий рассеяние рудного вещества (конечный этап сохранения залежей); тектоно - гидрогеологические окна с длительно функционирующими очагами разгрузки глубоких напорных металлоносных вод (начальный этап формирования залежей). Чередование пород с разными фильтрационными свойствами. Уруго-водонапорный и водонапорно-гравитационный режим</p>	<p>Резкая смена газового и солевого состава вод в результате смешения глубоких (более 3 км) высоконапорных металлоносных углеводородных и сероводородных рассолов кальциевого или магниево-натриевого типа с относительно неглубокими (до 1—2 км) слабоминерализованными азотно-кислородными сульфатными или гидрокарбонатными водами</p>	<p>Перепад температур и давлений над глубинными водо-газовыводящими разломами с локально повышенной плотностью тепловых потоков</p>
<i>Водонапорные системы межгорных впадин горно-складчатых областей и прилегающих внутренних зон прогибов</i>				
<p>Структурно и литологически экранированные зоны различных разрывных дислокаций (разломы, сбросы, раздвиги и др.) с системой более молодых оперяющих нарушений по периферии солеродных и нефтегазоносных бассейнов, интрузивных тел и вулканических структур</p>	<p>Гидротермально измененные трещиновато-пористые породы и минералы с высокой сорбционной емкостью и ионнообменными свойствами (кислые эффузивы и интрузивы, слюды, сланцы, туфы, цеолиты, кварциты и др.)</p>	<p>Гидростатически экранированные зоны разрывных дислокаций с трещинными газо-водо-выводящими каналами на стыках интрузивных тел с вмещающими породами; чередование пород с разными фильтрационными свойствами. Упругий газо-водонапорный режим</p>	<p>Углекислые, углекисло-сероводородные и углекисло-углеводородные соленые и рассольные воды, обогащенные разнообразным комплексом микроэлементов, коррелирующим с пространственно совмещенными рудными скоплениями</p>	<p>Гидрогеотермические аномалии с низкими геотермическими градиентами, но значительными перепадами давления вследствие высокой газонасыщенности разгружающихся углекислых металлоносных вод</p>

рудных элементов в системе вода — порода является расположение этих барьеров ниже древних и современных базисов эрозии в зоне замедленного водообмена. Накопившийся за последние годы материал по гидродинамическим и геохимическим параметрам конкретных гидрогеологических структур (Предкарпатский, Предкавказский, Предуральский прогибы, Припятская, Иркутская, Днепровско-Донецкая впадины и др.) может быть положен в основу моделирования их зональности и разработки методики прогнозирования глубоко погребенных структур, продуктивных на различные виды полезных ископаемых (серные, соляные, рудные, нефтяные и др.). Выбор основных элементов-индикаторов, как будет показано в следующей главе, может осуществляться различными методами и в том числе с помощью анализа корреляционных связей между основными рудообразующими и сопутствующими элементами. При оценке с применением ЭВМ этих связей число проб в каждой исследуемой совокупности было не менее 80. Поэтому нижний предел значимости коэффициентов корреляции равнялся $\pm 0,3$ (см. рис. 40, 45, 48).

Формирование различных типов месторождений определяется комплексом многих факторов: геохимическим, геолого-структурным, геотермическим, гидродинамическим и гидрогеохимическим. В обобщенном виде их характеристика дана в табл. 47, из которой следует, что наряду с существенными различиями они имеют и общие черты. Наиболее сходны условия образования и геохимическая зональность рудовмещающих структур в эпиплатформенных впадинах и в прилегающих к ним внешних зонах прогибов, в межгорных впадинах геосинклинальных областей и в окаймляющих их внутренних зонах прогибов.

Для доказательства этого положения ниже приводится краткая характеристика палеогидрогеологических особенностей развития и геохимической зональности рудовмещающих структур в различных тектонических областях.

Структуры платформенных впадин и прогибов

Стратифицированные рудоносные структуры наиболее часто приурочены к тектонически активным зонам сочленения глубоких платформенных впадин и прогибов (структуры Предкарпатья, Присаянья, Предкавказья, Приуралья и др.). К этим зонам тяготеют сложные системы глубинных долгоживущих разломов с проявлениями наиболее древнего и глубинного щелочного магматизма. Большая мощность на этих участках морских осадочных и галогенных образований свидетельствует об условиях длительного накопления рудных элементов в надежно экранированных подсолевых и межсолевых водах. Взаимодействие вода — порода в условиях высоких температур и давлений привело к образованию сильно метаморфизованных рассолов хлоридного кальциевого типа, обогащенных разнообразным комплексом металлов.

Предельная глубина их распространения определяется проницаемостью вмещающих пород и геотермическим градиентом. По данным глубокого бурения, в пределах СССР рассолы вскрыты на глубине до 7 км, а за рубежом (скважина в Миссисипи) до 9,4 км в зоне геостатических пластовых давлений.

Резкий перепад соотношений и концентраций металлов в подземных водах приходится на интервал 1,5—2 км, совпадающий с нижней границей распространения сульфатных вод и глубиной расположения наиболее крупных сульфидных месторождений. На рис. 39 на примере Предкарпатского региона отображена геохимическая зональность глубоко погребенных продуктивных структур и эволюция состава основных форм нахождения рудных элементов в системе вода — порода в процессе формирования бассейнов седиментации.

Предкарпатский прогиб (внешняя зона)

Львовская впадина (Русская платформа)

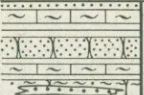
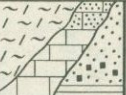

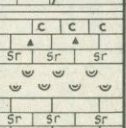
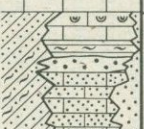
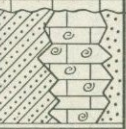
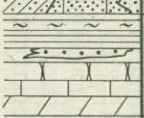
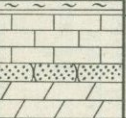


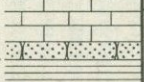
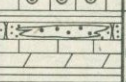
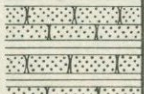
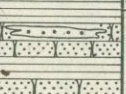
Литологическая колонка	Гидрогеохимическая зональность				Литологическая колонка	Гидрогеохимическая зональность				
	Тип воды	Газы	Состав форм рудных элементов			Тип воды	Газы		Состав форм рудных элементов	
			осажденные	растворенные			N_2+O_2	CH_4	H_2S+HS^-	осажденные
	HCO_3-Ca HCO_3-Na M 0,5-2,5 г/л pH > 7,2		$Me_m O_n$ $MeCO_3$ $Me(OH)_2$	$MeOH^+$ (V, Mn и др.). $MeCO_3^0$ (Mn и др.)		HCO_3-Ca HCO_3-Na M 0,5-2 г/л pH 7,7-8,2			$Me_m O_n$ (V, O_2 MnO_2 и др.), $MnCO_3$ $Mn(OH)_2$	$MeOH^+$ (V(OH) ²⁺) $MnOH^+$ $MnCO_3^0$
	$Cl-Mg-K$ M 200-350 г/л. SO_4-Ca M 4-3 г/л. pH 6,5-7,8	H_2S H_2S	$KCl-MgCl_2$ $\cdot 6H_2O$ Rb, Sr. MeS, S (Zn, Pb, Cu, Hg, Fe и др.)	$MeCl_2^0$ $Me(HS)_2$ (Pb, Zn и др.). $MeCl_n$ (Rb, Li, Cs, Sr, Ba, Hg и др.)		SO_4-Ca SO_4-Na M 2-3 г/л. pH 6,2-6,5		H_2S	$S, Me_n S_m$ (Cu_2S, ZnS, PbS, FeS_2 и др.), $SrSO_4^0$ $BaSO_4^0$ и др.)	$Me(HS)_2^0$ $MeCH_2O_m^0$ (Zn(HS) ⁰ и др.), $SrSO_4^0$ $BaSO_4^0$ и др.)
	$Cl-HCO_3-Na$ M 4,0-10 г/л. pH 6,2-8		$MeHCO_3^+$ $MeCl^0$ (Pb, Zn и др.). $HMeO_m^+$ (V, As и др.)		HCO_3-Na $HCO_3-Cl-Na$ M 0,5-2 г/л. pH 6,8-7,2				$MeHCO_3^+$ (Zn HCO_3^+ , $PbHCO_3^+$, $SrHCO_3^+$ и др.)	
	$Cl-Na$ M 85-160 г/л. pH 6-7		$MeCl_2^0$ $MeCH_2O_m$ (Pb, Zn, Sr). $MeCl^0$ (Li, Rb)		$Cl-HCO_3-Na$ $Cl-Na$ M 5-35 г/л. pH 7-7,5				$MeCl^+$ $MeCl_m^0$ $HMe_nO_m^+$ $MeHCO_3^+$	
	$Cl-Na$ M 30-100 г/л. pH 6-7,8		S самор. $Me_m S_m$ Me самор.	$MeCl_2^0$ $Me(HS)_2$ $MeCH_2O_m$		$SO_4-Cl-Na$ $Cl-Na$ M 5-45 г/л. pH 6,8-7,2			$S, Me_n S_m$ (PbS, ZnS, CuS и др.), $SrSO_4$	$Me(HS)_2^0$ $MeCH_2O_m^0$ $MeSO_4$
	$Cl-Na-Ca$ M 150-200 г/л. pH < 6		Me самор. (S,O)	$MeCl_2^0$ (Zn Cl_2^0 $PbCl_2^0$ и др.)		$Cl-Na-Ca$ M 35-200 г/л. pH < 6			$S, Me_n S_m$ Me самороб- ные	$MeCl_m^0$ $Me(HS)_2^0$ $MeCH_2O_m^0$
	$Cl-Ca-Na$ M > 200 г/л. pH < 5		Металлы сорбированы глинами (Me самор.)	$MeCl_2^+$ (Zn, Pb, Mn, Hg, Ag, Au, Cd и др.). $MeCl_2^0$ (Sr, Ba) $MeCl^0$ (Li, Rb, Cs)		$Cl-Na-Ca$ M > 200 г/л. pH < 5			Металлы (Me самор.) сорбированы глинами $MeCl_2^+$ $MeCl_2^0$ $MeCH_2O_m^0$ (Zn, Pb, Cd, Sr, Au, Ag, Mn, Li, Rb, Cs, Ba, Ni, и др.)	

Рис.39. Схема геохимической зональности рудовмещающих и нефтегазовых структур в платформенных впадинах прогибах

Отличительной чертой их палеогидрогеологического развития являлось длительное прогибание, сопровождавшееся накоплением мощных толщ морских осадочных отложений. В наиболее погруженных частях Львовской впадины, представлявшей на раннем палеозойском этапе глубокий узкий прогиб, к концу девона обособился ряд антиклинальных структур-ловушек, в которых локализовались крупные скопления углеводородных газов и металлоносные рассолы. Состав и формы растворенных рудных элементов были чрезвычайно разнообразны. Преобладали слабосорбируемые нейтральные и отрицательно заряженные хлоридные неорганические (MeCl_4^{2-} , MeCl_2^0 и др.) и комплексно-органические ($\text{MeCH}_2\text{O}_m^n$) соединения свинца; цинка, кадмия, меди, железа, алюминия, марганца, ртути, стронция, бария, фосфора, лития, рубидия, цезия, иода, брома, бора с подчиненными количествами никеля, кобальта, серебра, золота, селена, теллура, ванадия, таллия, сурьмы, мышьяка и многих других микроэлементов. Притоки свободных углеводородных (преимущественно метана) газов и рост концентрации металлов в рассолах хлоридного кальциево-натриевого типа из подстилающих протерозойских песчаников указывают на начавшийся процесс формирования продуктивных газоносных гидрогеологических структур еще в докембрии.

Корреляционные связи рудных элементов в этих самых древних сильно-метаморфизованных рассолах показаны на рис. 40—45, из которых следует, что только с сульфатными анионами металлы обнаруживают отрицательную корреляцию вследствие малой устойчивости сульфатных соединений. Как известно, повышение концентрации последних в подземных водах и вмещающих породах является показателем уменьшения глубины бассейна седиментации, появления и выщелачивания сульфатных пород и сульфидных минералов. Впервые обнаружена в подземных водах тесная положительная связь между литием, рубидием, цезием, стронцием, цинком, свинцом, марганцем и аммонием.

В некоторых технологических процессах извлечения этих рудных элементов из вмещающих пород и вод аммоний используется в качестве экстрагента, поэтому вполне вероятно его аналогичная роль и в природных резервуарах.

Как показали региональные исследования, глубокие метаморфизованные рассолы кальциевого типа обычно имеют кислую реакцию (рН 2—5), которая объясняется различными исследователями по-разному. Одни связывают ее с разложением воды в зоне высоких температур и давлений (Шварцев, 1971), другие — с насыщением кислыми вулканическими эксталяциями в древний период формирования палеогидросферы или выделением кислых летучих соединений по глубинным разломам из вещества мантии (Гавриленко, Дерпгольд, 1971 и др.).

Не располагая данными собственных экспериментов, мы можем лишь довериться результатам исследований Н. И. Хитарова (1954), Г. Р. Колонина и А. Б. Птицына (1974); а также А. А. Беуса и Б. П. Соболева (1962), доказывающих кислую хлоридную природу рудоносных высокотермальных растворов. Определенный, хотя и не решающий вклад в понижение рН глубоких кальциевых рассолов нефтегазоносных структур вносят и растворенные в них органические вещества. Низкие значения соотношений $r_{\text{Na}}/r_{\text{Cl}}$, Cl/Br в кембрийском и нижнедевонском водоносных горизонтах свидетельствуют о недостаточной солености бассейна для кристаллизации солей. Поэтому главной формой переноса рудных элементов в породы, преимущественно глинистые, была органо-генно-сорбционная. Это подтверждается высокими содержаниями лития, рубидия, цезия, цинка, свинца и других сопутствующих рудных элементов в углесто-

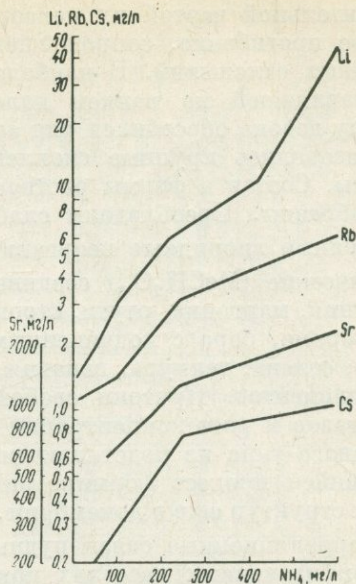
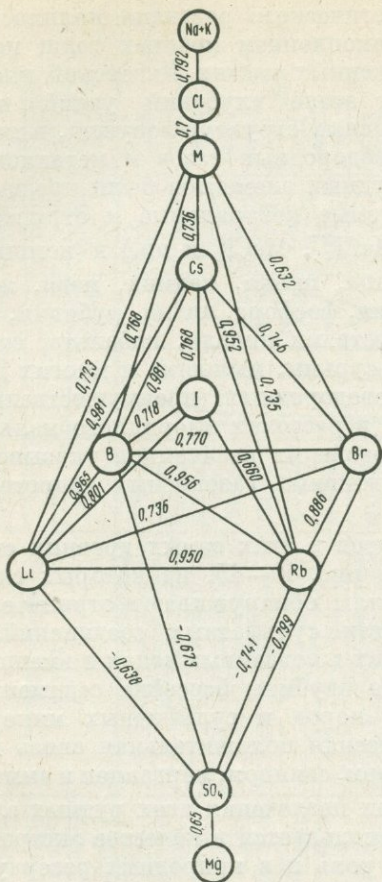


Рис. 41. Зависимость содержаний редких элементов в углеводородных рассолах от концентраций аммония

← Рис. 40. Корреляционные связи рудных и солевых элементов в углеводородных рассолах Львовской впадины

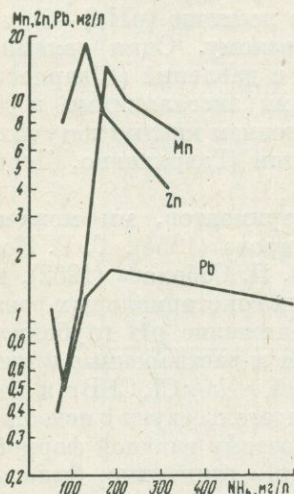


Рис. 42. Зависимость содержаний марганца, цинка и свинца в углеводородных рассолах от концентраций аммония

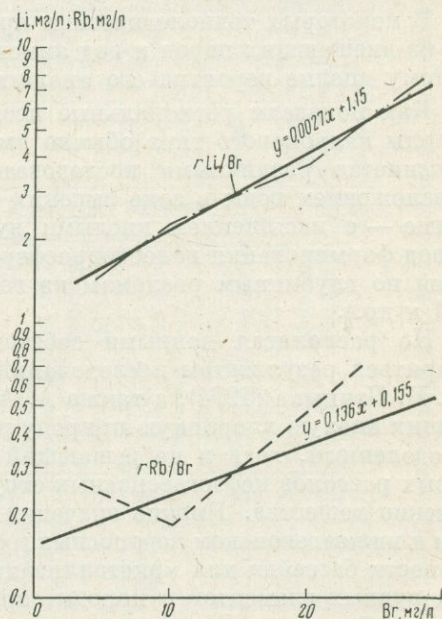


Рис. 43. Зависимость содержаний лития и рубидия в углеводородных рассолах от концентраций брома

глинисто-карбонатных толщах нижнего палеозоя не только Львовской впадины, но и других эпиплатформенных впадин страны. Малые величины отношений кальция к стронцию (табл. 48) в древних глубоких рассолах указывают на изоморфные условия их нахождения, при которых могут образовываться стронцианит и другие минералы стронция.

В последующие периоды палеозоя (ордовик, силур, карбон, средний и нижний девон) в седиментационных бассейнах юго-западной окраины Русской платформы, Предкарпатского прогиба и в других глубоких депрессиях платформ продолжалось накопление в основном глин, которые

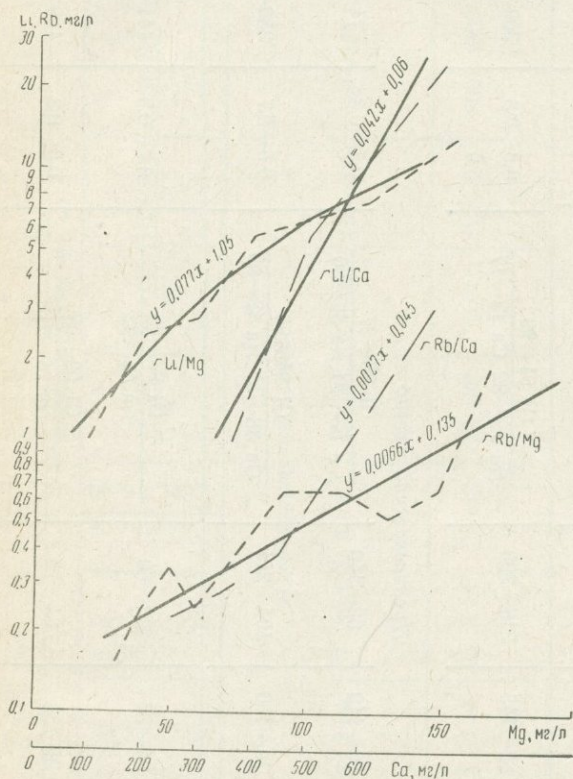


Рис. 44. Зависимость содержаний лития и рубидия в углеводородных рассолах от концентраций магния и кальция

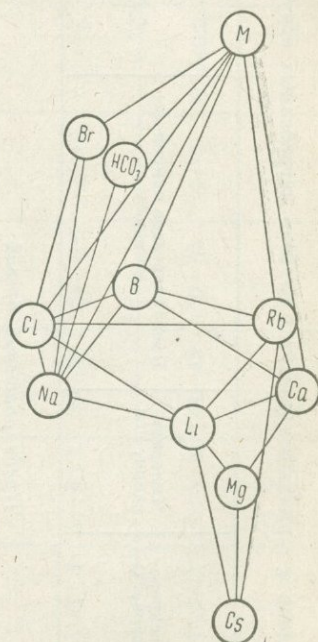


Рис. 45. Корреляция микро- и макрокомпонентов в углеводородных рассолах калиеносных отложений

под тяжестью геостатических нагрузок становились слабопроницаемыми. В верхнедевонское и юрское время в лагунах осаждались гипсы и позднее известняки с серой. В солевом составе вод соответственно понизилось содержание кальция и возросла концентрация сульфатов. Величина pH повысилась, а концентрация растворенных металлов уменьшилась.

Под активным воздействием десульфурierenden бактерий в морской воде и в донных осадках накапливались сероводород и гидросульфиды. В результате изменения геохимических и термодинамических условий (понижение pH, рост Eh, падение давления и температуры) происходил распад гидросульфидных и других комплексных соединений металлов. Сульфиды свинца, цинка, железа, меди осаждались в кавернозных известняках и пористых песчаниках под экраном

Характер соотношений металлов в термальных рассолах глубоко погребенных структур предгорных альпийских прогибов

Геологическая структура	Возраст водовмещающих пород	Температура, °С	Минерализация, г/л	Преобладающие макроионы мг·экв-%	Основные соотношения, мг/л		
	Интервал опробования, км				$\frac{r \text{ Na}}{r \text{ Cl}}$	$\frac{\text{Cl}}{\text{Br}}$	$\frac{\text{Ca}}{\text{Mg}}$
<i>Предкарпатский прогиб</i>							
Газоносные структуры внешней зоны прогиба	$\frac{J}{1,6-1,7}$	42—45	135—150	$\frac{\text{Cl } 92-98}{\text{Na } 78-80 \text{ Ca } 5-15}$	0,8—0,9	260—280	2—3
Нефтяные структуры внутренней зоны прогиба	$\frac{P_3}{2,9-6,2}$	85—145	218—290	$\frac{\text{Cl } 91-99}{\text{Na } 79-82 \text{ Ca } 12-17}$	0,6—0,8	300—580	3—12
<i>Предкавказский прогиб</i>							
Нефтегазоносные структуры Терско-Кумского артезианского бассейна	$\frac{K_1}{1,1-4,0}$	38—110	63—140	$\frac{\text{Cl } 93-97}{\text{Ca } 58-61 \text{ Na } 39-50}$	0,5—0,8	74—221	3—9
	$\frac{J_2}{2,6-5,4}$	76—130	104—211	$\frac{\text{Cl } 94-98}{\text{Ca } 38-57 \text{ Na } 42-60}$	0,5—0,7	280—300	4—10
Нефтегазоносные структуры Дагестанского артезианского бассейна	$\frac{P_2}{0,3-0,4}$	24—38	60—80	$\frac{\text{Cl } 93-99}{\text{Na } 85-92}$	0,7—0,9	141—300	1—3
	$\frac{K_2}{0,3-1,3}$	26—55	64—73	$\frac{\text{Cl } 92-98}{\text{Na } 78-91}$	0,6—0,8	150—270	2—4

Геологическая структура	Основные соотношения, мг/л									
	$\frac{Ca}{Sr}$	Cu : Zn : Pb	Li : Rb : Cs	$\sum \begin{matrix} Li, Tb, Cs \\ Cu, Zn, Pb \end{matrix}$	$\frac{Li \cdot 10^3}{M}$	$\frac{Rb \cdot 10^3}{M}$	$\frac{Cs \cdot 10^3}{M}$	$\frac{Sr \cdot 10^3}{M}$	$\frac{K}{Li}$	$\frac{K}{Rb}$
<i>Предкарпатский прогиб</i>										
Газоносные структуры внешней зоны прогиба	9—10	1 : 3 : 4	87 : 3 : 1	3—7	1,5—6	0,7—0,9	Не обн.	120—150	52—94	150—225
Нефтяные структуры внутренней зоны прогиба	6—8	1 : 6 : 4	95 : 2 : 1	9—12	22—38	1—1,5	0,3—0,6	800—1000	10—12	100—130
<i>Предкавказский прогиб</i>										
Нефтегазоносные структуры Терско-Кумского артезианского бассейна	1,5—2,8	1 : 3 : 6	66 : 3 : 1	23—26	22—80	1,2—5,6	0,2—1,3	900—1000	70—200	270—300
	6,2—19	1 : 5 : 4	46 : 4 : 1	25—28	25—200	2,4—14	0,7—2,8	600—900	12—26	140—260
Нефтегазоносные структуры Дагестанского артезианского бассейна	5—8	1 : 1 : 2	92 : 4 : 1	34—43	50—61	2—3	0,5—0,9	400—500	14—20	200—300
	4—6	1 : 1 : 3	72 : 3 : 1	15—35	34—60	4—15	0,4—1,3	300—600	10—22	155—400

водоупорных глин. Последние благодаря высокой дисперсности и битуминозности также сорбировали разнообразный комплекс микроэлементов. В этот период седиментация осадков и формирование продуктивных структур во внешней приплатформенной зоне прогиба протекали в более глубоководных условиях. Общая минерализация вод, судя по составу поровых вод, превышала 100 г/л, а соотношение Ca/Sr оставалось менее 10.

Вторым важным периодом формирования рудовмещающих гидрогеологических структур в Предкарпатском регионе был верхнетортонский. Ему предшествовало небольшое погружение Внешней зоны прогиба и окраины Русской платформы с накоплением органогенных литотамниевых известняков и песчано-глинистых отложений с прослоями туффитов. Общая минерализация морских и подземных вод не превышала в прогибах 10 г/л, а на платформе 3 г/л. Вдоль зоны ее сочленения с прогибом образовались тектонический шов и система глубинных разломов, по которым началась скрытая разгрузка из палеозойских горизонтов глубоких металлоносных рассолов. Наиболее крупные глубинные разломы (Калушский, Стебникский и др.) представляли узкие горсты, около которых и происходила разгрузка этих рассолов, содержащих большое количество калия, магния, лития, рубидия, цезия, стронция, свинца, цинка, железа, марганца и других металлов.

Повышенные и экстремальные концентрации металлов тяготеют к участкам активных тектонических движений, где происходило наиболее интенсивное уплотнение пород и отжатие металлоносных поровых вод в ослабленные трещиноватые зоны глубинных разломов. Наименьшей способностью к разбуханию и уплотнению обладали гидрослюдистые глины, которые и сохранили поэтому максимальные количества металлов. Между возрастом и калиеносностью этих глин, так же как между калием и редкими щелочами в подземных водах, отмечается положительная корреляция.

Около флексуобразных уступов нижнетортонских литотамниевых известняков вдоль края платформы накапливалась органика, необходимая для жизнедеятельности сульфатредуцирующих микроорганизмов. Поперечные глубинные разломы (Ходоровский, Городенковский и др.) в виде горстов разделяли бассейн на отдельные лагуны, в которых происходила садка гипсов и известняков. Дискуссионный вопрос об источниках соленых вод, пополнявших запасы воды в лагуне, может быть, на наш взгляд, решен, если учесть наличие гидрогеологических окон в размытой поверхности нижнетортонских известняков. Именно по ним, а не из Внешней зоны Предкарпатского прогиба, как показали результаты последующего опробования глубоких скважин, вскрывших в палеозойских отложениях газовые залежи, происходила разгрузка термальных металлоносных углеводородных рассолов из подстилающих мезозойских и палеозойских водоносных горизонтов. В результате смешения этих рассолов с сульфатными сероводородными водами лагун состав растворенных форм металлов изменялся на менее устойчивый сульфатно-сульфидный. Это вызывало их осаждение в виде соответствующих рудных минералов и хемогенно-сорбционных соединений (SrSO_4 , BaSO_4 , PbS и др.).

Высокая температура глубоких рассолов благоприятствовала садке сульфатных солей даже в периоды увлажнения климата, а их обогащенность углеводородной органикой являлась важным фактором в пополнении питательной среды микроорганизмов, редуцирующих сульфаты в сероводород.

Во Внешней зоне Предкарпатского прогиба в ратынское время существовал более глубоководный морской бассейн, отделившийся Калушским глубинным разломом от Львовского сероносного бассейна. Здесь отлагались в основном

мергели и карбонатные загипсованные глины. Степень расслоения лагун определялась интенсивностью тектонических подвижек и функционированием связанных с ними очагов разгрузки нижезалегающих палеозойских и мезозойских углеводородных термальных рассолов. Геохимическая направленность их реакций с сульфатными водами верхнетортоновских лагун была идентичной вышеохарактеризованному. Образование сероносных залежей происходило в результате биогенного окисления растворенного сероводорода по известным реакциям (Гаррелс, Маккензи, 1974; Германов и др., 1975; Каравайко и др., 1972; Лисицын, 1975; Перельман, 1972 и др.). Роль кислорода, тионовокислых бактерий и электрохимических процессов разложения воды в окислении сероводорода и гидросульфидных ионов до серы рассматривается в этих работах с разных позиций.

В отличие от сероносных залежей на юго-западной окраине Русской платформы скопления серы во Внешней зоне прогиба встречаются на больших глубинах и под более мощным глинистым экраном. Сульфидная минерализация здесь также приурочена к гипсоносным и карбонатно-глинистым породам, слагающим крылья гидрогеологически полураскрытых антиклинальных газонефтеносных складок (Трускавецкое месторождение).

Вкрапления сфалерита и цинка с изоморфными примесями кадмия и других металлов заключены в основном в кристаллах гипса и в сере, что указывает на сингенетичность их формирования. Частично цинк и свинец содержатся в миоценовых глинах в виде сорбированных солевых форм (MeCl^+ , MeCl_2^0). Осаждение и накопление сульфидных соединений металлов происходило только в экранированных очагах разгрузки и смешения углеводородных металлоносных глубоких рассолов с неглубокими сульфатными сероводородными водами. Некоторая часть сероводорода поступала совместно с хлоридными углеводородными рассолами из нижележащих напорных водоносных горизонтов.

В результате изменения вертикального восходящего движения глубоких рассолов в приповерхностной зоне на боковой растек по проницаемым напластованиям карбонатных пород морфология оруденения представляет сочетание вертикальных рудных прожилков с пластовыми залежами. В структурном плане оруденение приурочено к верхней разрушающейся части Бориславской нефтеносной структуры, залегающей в поднадвиговой зоне Предкарпатского прогиба, где помимо нефтяных структур сохранились крупные залежи калийных солей, также парагенетически связанные с металлоносными углеводородными термальными рассолами седиментационного генезиса.

В самых молодых сарматских отложениях сероносного бассейна юго-западной окраины Русской платформы в последние годы были обнаружены промышленные скопления марганца, ранее прогнозированные автором по гидрогеохимическим показателям (Голева, 1962). Можно надеяться, что в скором времени будут подтверждены аналогичные прогнозы и относительно ванадия, образующего гидрохимические аномалии над скрытыми очагами разгрузки углеводородных металлоносных рассолов.

Итак, в распределении осадочных рудных месторождений Предкарпатья, как и в других эпиплатформенных областях и прогибах, отмечается отчетливая геохимическая зональность, генетически связанная с гидрогеохимической зональностью и палеогидрогеологическими особенностями развития нефтегазоносных структур. Независимо от состава (серные, полиметаллические, целестин-баритовые, марганцевые) все они пространственно и парагенетически связаны на разных этапах развития (палеозойский, мезозойский, неогеновый)

с длительно функционирующими очагами разгрузки и зонами смешения метал-
лоносных углеводородных рассолов кальциевого типа с менее минерализован-
ными сульфатными и гидрокарбонатными водами. Происходящие в связи с этим
эволюция солевого и газового состава вод и изменения Eh — pH вызывают
соответствующую эволюцию водных форм рудных элементов: от наиболее рас-
творимых отрицательно заряженных хлоридных ($MeCl_m^-$) до менее устойчивых
сульфатных ($MeSO_m^n$), положительно заряженных гидрокарбонатных ($MeHCO_3^+$)
и гидрокомплексных ($MeOH^+$) соединений (см. рис. 39).

Главные носители и концентраторы рудных элементов, какими являются
для всех типов месторождений (включая и калийные) углеводородные рассолы,
как показано в предшествующих главах, проходят предварительно длительную
стадию термометаморфизации под водонепроницаемым экраном глинистых
или соленосных образований.

Структуры горно-складчатых областей молодого вулканизма

Воспроизведение палеогидрогеологических условий развития рудовмеща-
ющих структур в горно-складчатых областях осложняется их высокой тектониче-
ской активностью. Необходимо четко представлять глубинное строение прогнози-
руемых рудовмещающих структур, которое ввиду отсутствия скважин, к сожа-
лению, чаще базируется на мелкомасштабных геофизических исследованиях.

Общие представления о роли подземных вод в процессах рудообразования
в горно-складчатых условиях уже неоднократно освещались в геологических
и особенно геохимических работах. Поэтому есть смысл перейти к непосред-
ственному анализу какой-либо конкретной геосинклинальной области. Наи-
более интересной и в то же время весьма сложной горно-складчатой системой
являются Флишевые Карпаты. Гидрогеохимические закономерности рассеяния
и накопления рудных элементов в их пределах в общих чертах охарактеризо-
ваны в предшествующей главе.

Судя по распределению обломочного материала, в конце палеогенового
периода на юге и на севере Карпатского региона существовали две крупные
кордильеры, являвшиеся основными областями сноса терригенного материала
и стока поверхностных и подземных вод в морской бассейн (рис. 46, 1). В ранне-
неогеновое время в результате начавшегося воздымания Карпат он разделился
на два более мелких бассейна — Предкарпатский и Силезский (рис. 46, 2),
в которых, по мнению Б. Т. Голева (1961), началась садка солей, сопровождав-
шаяся быстрым прогибанием дна бассейнов и подводным вулканизмом. В про-
цессе воздымания Карпат юго-западная часть Скибовой зоны была приподнята
над уровнем моря и вместе с ней северо-восточная часть южнее расположенной
Силезской зоны. Однако на юго-западе последней должен был сохраниться
мелководный бассейн, в котором могли отлагаться соленосные глины с про-
слоями песчаников. Это осадконакопление синхронизировалось с седиментацией
в Предкарпатье соленосных пород нижневоротыщенской свиты. И если в посл-
едней они давно установлены, то о наличии соленосных отложений на южном
склоне и о происхождении распространенных здесь углекислых и азотно-
углеводородных рассолов можно лишь строить предположения и прогнозы,
базируемые на количественных гидрогеохимических показателях (соотношение
микро- и макрокомпонентов, общая минерализация воды, газовый состав и т. д.)
и палеогидрогеологическом анализе условий развития рудоперспективных
структур, сохранившихся под региональным надвигом Раховской и Черно-
горской зон на Силезскую зону (рис. 46, 3).

Более быстрое опускание Предкарпатского прогиба и северо-восточной кордильеры по сравнению с юго-западной кордильерой привело к изменению вертикальных движений на косонаправленные на восток и в конечном итоге к образованию асимметричных антиклинальных структур-ловушек для углеводородных металлоносных и калиеносных рассолов с газонефтяными флюидами. Формирование на юге солеродного бассейна должно было завершиться в конце аквитана, после чего началась самая интенсивная в кайнозое фаза

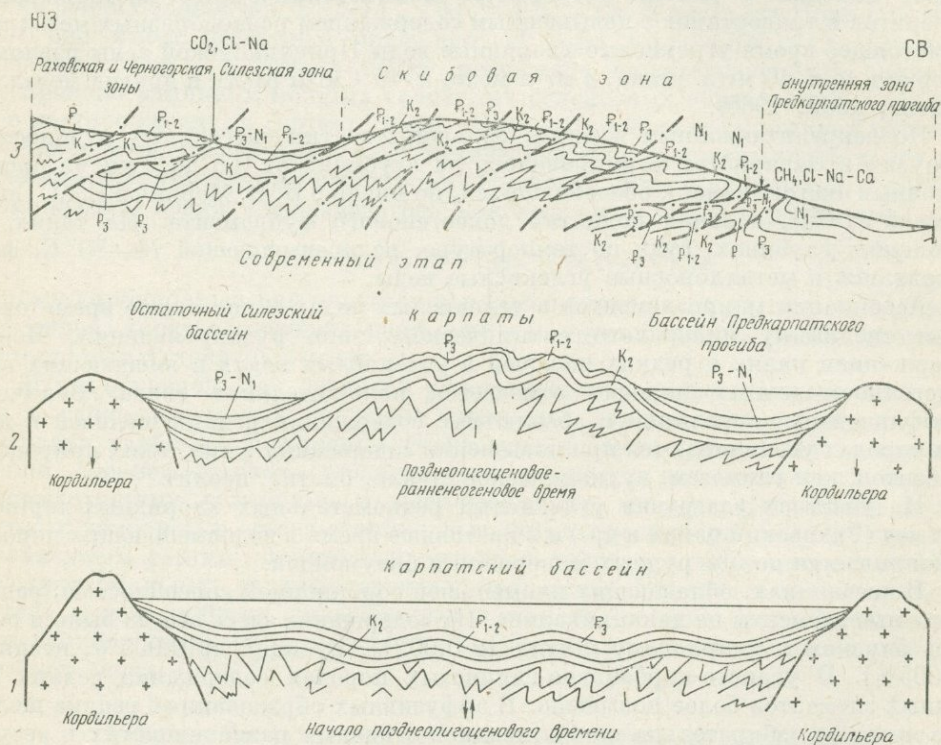


Рис. 46. Палеогеологическая схема формирования подземных металлоносных рассолов и солоносных фаций в межгорных впадинах (на примере Карпат)

складчатости Карпат, завершившаяся образованием скиб, региональных надвигов, разломов и прочих тектонических нарушений, окончательно определивших расположение очагов разгрузки и направленность движения металлоносных рассолов. В раскрытой части Силезской зоны они вытеснялись пресными инфильтрационными водами. Солоносные отложения здесь также оказались размытыми и лишь местами в олигоценовых отложениях сохранились линзы гипса и сульфатные слабосероводородные воды.

Амплитуда надвигов, под которыми предполагается наличие солоносных пород и рассолов, насыщенных углеводородами и углекислотой, увеличивается в юго-западном направлении до 10—15 км. В этом же направлении возрастают общая минерализация, углеводородность, углекислотность и металлоносность подземных вод. В пределах Закарпатской зоны разломов вдоль южного склона Карпат в постплиоценовое время началось формирование углекислых металлоносных рассолов и гипабиссальных интрузий с мышьяково-сурьмяно-борно-

ртутно-редкощелочной минерализацией (Голева, 1962, 1968; Мерлич, Спитковская, 1974).

Южнее в Припаннонской зоне глубинных разломов в скрытых очагах разгрузки углекислых металлоносных рассолов под экраном слабопроницаемых эффузивно-осадочных образований на сравнительно небольших глубинах формировались золоторудные, полиметаллические и ртутно-сурьмяные месторождения. О былой гидротермальной деятельности термальных вод свидетельствуют находки в районе Беганьского полиметаллического месторождения гейзеритов и травертинов с повышенным содержанием разнообразных металлов. В настоящее время углекислые хлоридные воды Припаннонской зоны разломов содержат до $n \cdot 10$ мг/л цинка, n мг/л меди, $n \cdot 10^{-1}$ мг/л ртути и других металлов (Голева, 1962, 1968).

По декрепитационным данным, большинство гипабиссальных рудоносных интрузий в Закарпатье формировалось на глубинах от 0,5 до 3 км из промежуточных очагов (камер), обособившихся, по мнению Б. В. Мерлич и С. М. Спитковской (1974), в зонах поднятий донеогенового фундамента. На таких же небольших глубинах, судя по температуре, не превышающей 70—80° С, формировались и металлоносные углекислые воды.

Ассоциации микроэлементов в углекислых водах в настоящее время отражают специфику минералого-геохимического типа рудопроявлений. Между содержанием калия и редких щелочей в углекислых водах и вмещающих вулканогенно-осадочных породах отмечается положительная связь. Величины коэффициентов корреляции и абсолютные содержания редких щелочей в кислых породах увеличиваются при повышении содержания в них таких природных сорбентов, как глинозем, вулканическое стекло, биотит, цеолит.

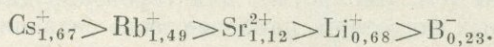
На участках разгрузки углекислых редкометальных хлоридных термальных вод (Раховский район и др.) и в настоящее время в водовмещающих породах накапливается до 5% рудных минералов и битумоидов.

В песчаниках, обладающих наименьшей сорбционной способностью, редкие щелочные элементы не накапливались. Их содержание здесь всегда было и осталось близким к кларковому (лития до 0,002%, рубидия до 0,003%, цезия до 0,0005%). В углисто-карбонатно-глинистых породах содержание редких щелочных элементов более повышено. В эффузивных образованиях редкие щелочные металлы избирательно накапливались в кислых разновидностях в результате гидротермального воздействия углекислых рассолов. Например, в базальтах средние содержания цезия составляют 0,0001%, рубидия — 0,003%; в андезитах они возрастают соответственно до 0,00015 и 0,008%; в липаритах — до 0,0002 и 0,016%. В целом накопление редких щелочных элементов в вулканогенных породах Закарпатья было значительно слабее, чем в аналогичных эффузивных образованиях Кавказа, Забайкалья, Памира, Приморья, Колымы, Камчатки, Чукотки. Несмотря на это концентрация некоторых металлов в углекислых водах Закарпатья оказалась значительно выше (литий, мышьяк, сурьма и др.), что говорит о более сильном воздействии здесь на процесс накопления металлов других природных факторов. В первую очередь к ним следует отнести условия закрытости продуктивных частей водоносных комплексов, в которых протекал процесс накопления металлов, и более тесную связь с галогенными породами. Не случайно металлоносные углекислые рассолы Закарпатья имеют самую высокую минерализацию (130 г/л) и приурочены к гидростатически более экранированным поднадвиговым частям структур с высокой активностью термометаморфических глубинных процессов (см. гл. VI). Там, где эта пространственная, а возможно и генетическая связь еще не подтверждена бурением

(Закарпатская зона глубинных разломов), наличие скрытых на глубине соленосных отложений, как указывалось выше, подтверждается химическим составом выходящих на поверхность высокоминерализованных (35—40 г/л) углекислых вод и метановых рассолов (100—150 г/л), распространенных в Раховской, Магурской, Пеннинской, Мармарошской и Буковинской зонах Карпат вдоль региональных глубинных разломов карпатского простираения.

Для углекислых хлоридных вод этой зоны характерно следующее соотношение редких элементов: $B > Li > Sr > Rb > Cs$. В рассолах Припаннонской зоны оно имеет несколько иной вид: $B > Sr > Li > Rb > Cs$. Смещение стронция влево — в группу более интенсивно накапливающихся элементов обусловлено влиянием мощных галитовых соленосных образований (Солотвинское месторождение) и соответственно более высокой минерализацией рассолов.

Место каждого элемента в геохимических рядах определилось и его внутренними геохимическими свойствами. Наиболее сильно склонность к сорбции проявилась у цезия, отличающегося максимальным ионным радиусом:



Данный сорбционный ряд является зеркальным отражением двух вышеуказанных рядов, характеризующих растворимость и устойчивость редких элементов в хлоридных углекислых водах.

Итак, основной этап развития рудовмещающих гидрогеологических структур в горно-складчатых областях отличается стягиванием основных очагов разгрузки глубоких водоносных горизонтов к зонам сочленения разнонаправленно перемещавшихся геологических структур, осложненных глубинными водовыводящими разломами и магматическими телами. Нагреваясь в зоне высоких температур, высокотермальные металлоносные рассолы, насыщенные углекислыми газами, принимают активное участие в термометаморфических и гидротермальных рудообразующих процессах. Удивительное сходство их состава с газожидкими включениями в минералах едва ли следует относить к случайному совпадению и является скорее всего показателем их тесной генетической связи.

Гидротермальные системы областей активного вулканизма

Основная цель палеогидрогеологического анализа гидротермальных систем областей активного вулканизма, как и по другим регионам, заключалась в выяснении геохимической взаимосвязи между процессами распределения рудных элементов в водовмещающих вулканогенно-осадочных породах и процессами их рассеяния и накопления в термальных водах. От вышеохарактеризованных структур седиментационного типа с выдержанной зональностью и близкой к равновесию системой вода — порода гидротермальные системы областей активного вулканизма отличаются непостоянством геохимической зональности, геотермического и неотектонического режимов. Эволюция его во времени и пространстве определяет изменение гидрогеохимических процессов.

Наряду с вышеописанными рудовмещающими структурами субтермальных углекислых вод, распространенных во многих районах альпийской зоны складчатости, в областях активного вулканизма имеются еще два геохимических типа высокотемпературных перегретых у поверхности систем: азотно-углекислые и сероводородно-углекислые. Общие гидрогеологические и геохимические условия их формирования, тепловая мощность и геотермическая зональность неоднократно описывались различными исследователями (Аверьев, 1960;

Дуничев, 1969; Иванов и др., 1968; Набоко, 1963; Эллис, 1970; Уайт, 1970 и др.). Однако никем из них не была предпринята попытка сопоставить эволюцию форм нахождения рудных элементов в системе вода — порода с общими изменениями геохимической и гидродинамической зональностей гидротермальных систем. В то же время резкая смена фазового состояния в очагах разгрузки и разные условия экранирования гидротермальных систем приводят к соответствующим изменениям их геохимической зональности и металлоносности. Не менее важную роль играют и вулканические процессы, под влиянием которых формируются узко локальные зоны ультракислых высокотемпературных хлоридных и средне-низкотемпературных сульфатных фумарольных гидротерм, являющихся химическими аналогами грунтовых и поверхностных ореольных вод окисляющихся сульфидных месторождений в областях древнего вулканизма. На рис. 47, 48 и 49 показано, как изменяются корреляционные связи и концентрации рудных и сопутствующих элементов в термальных водах по мере изменения их содержаний и активности магматических очагов. Как следует из диаграммы (см. рис. 48, а), для сероводородно-углекислых фумарольных поверхностных гидротерм, наиболее тесно связанных с верхней гидрогеологически раскрытой частью активной вулканической структуры, характерен разнообразный комплекс положительно и отрицательно коррелируемых рудных элементов. Наиболее тесную обратную зависимость от рН имеют медь, цинк, свинец, хлор-ион и сульфат-ион. Их содержание в водной фазе возрастает параллельно с понижением рН, ростом концентраций сульфатных и хлоридных ионов, образующихся в результате растворения сернокислых и хлоридных эксгалаций в поверхностных кратерных водах атмосферно-вулканического происхождения. Резкое увеличение содержаний тяжелых (медь, цинк, свинец, ртуть) и редких (бор, фтор, литий, мышьяк и др.) металлов в конденсатах фумарольных газов, состоящих на 99% из кислого пара, указывает на их преимущественный вынос из жерловых образований вулканических аппаратов (рис. 50). Наложенные, более поздние по времени процессы выщелачивания эксгалационных и гидротермальных новообразований металлов являются дополнительным источником металлов в кислых фумарольных гидротермах.

Второй тип гидротермальных систем обычно располагается по периферии активных вулканических структур в депрессиях современного и палеорельефа. Эти системы отличаются огромными запасами перегретых азотно-углекислых вод — щелочных на поверхности (в результате дегазации CO_2) и слабокислых насыщенных углекислотой и редкими металлами на глубине. Незначительная, не поддающаяся пока расчетам часть воды и рудных элементов, по-видимому, может поступать и по глубинным разломам из нижних гипотетических подкоро-вых горизонтов.

Наиболее интенсивно накапливающиеся в слабоминерализованных (до 4 г/л) хлоридных натриево-калиевого состава гидротермах редкие элементы (литий, рубидий, цезий, мышьяк, бор) положительно коррелируют с температурой, рН, кремнекислотой, хлором и калием. Отрицательная корреляция с кальцием фтора, вольфрама, бора и мышьяка объясняется образованием соответствующих труднорастворимых соединений (CaF_2 , CaWO_4 и др.). В случае благоприятного сочетания охарактеризованных в табл. 47 факторов из такого типа гидротермальных растворов могут формироваться месторождения флюорита и вольфрама. В вертикальном разрезе условной вулканической структуры (см. рис. 50) геохимическая зона высокотемпературных минеральных ассоциаций этих элементов самая глубокая. Выше нее, судя по геохимической зональности гидротермальных систем Камчатки, а также зональности эндо-

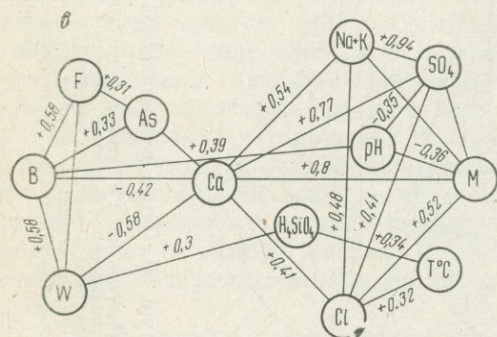
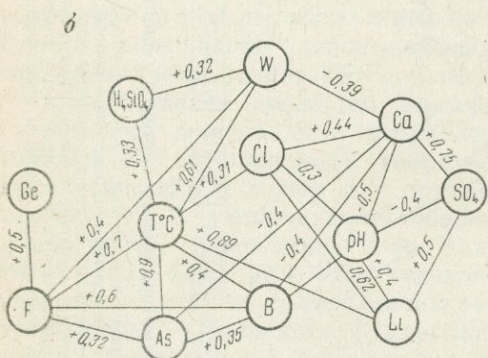
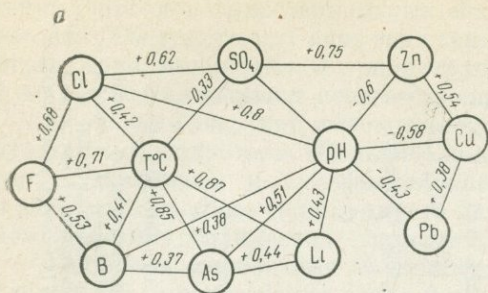


Рис. 48. Корреляционные связи между микро- и макрокомпонентами в термальных водах Камчатки

a — в сернисто-углекислых фумарольных; б — в азотно-углекислых перегретых; в — в азотных щелочных

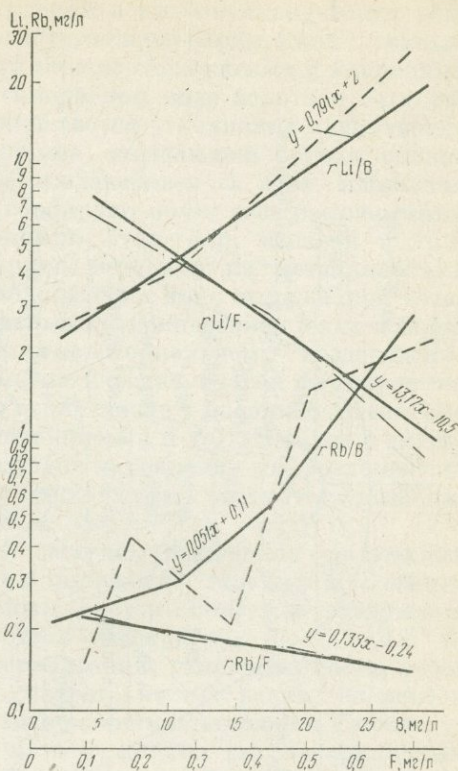


Рис. 47. Зависимость содержаний лития и рубидия в углекислых термальных водах от концентраций фтора и бора

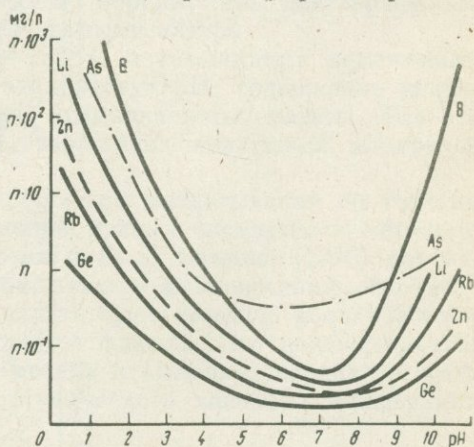


Рис. 49. Зависимость изменений концентраций микроэлементов от pH в термальных водах

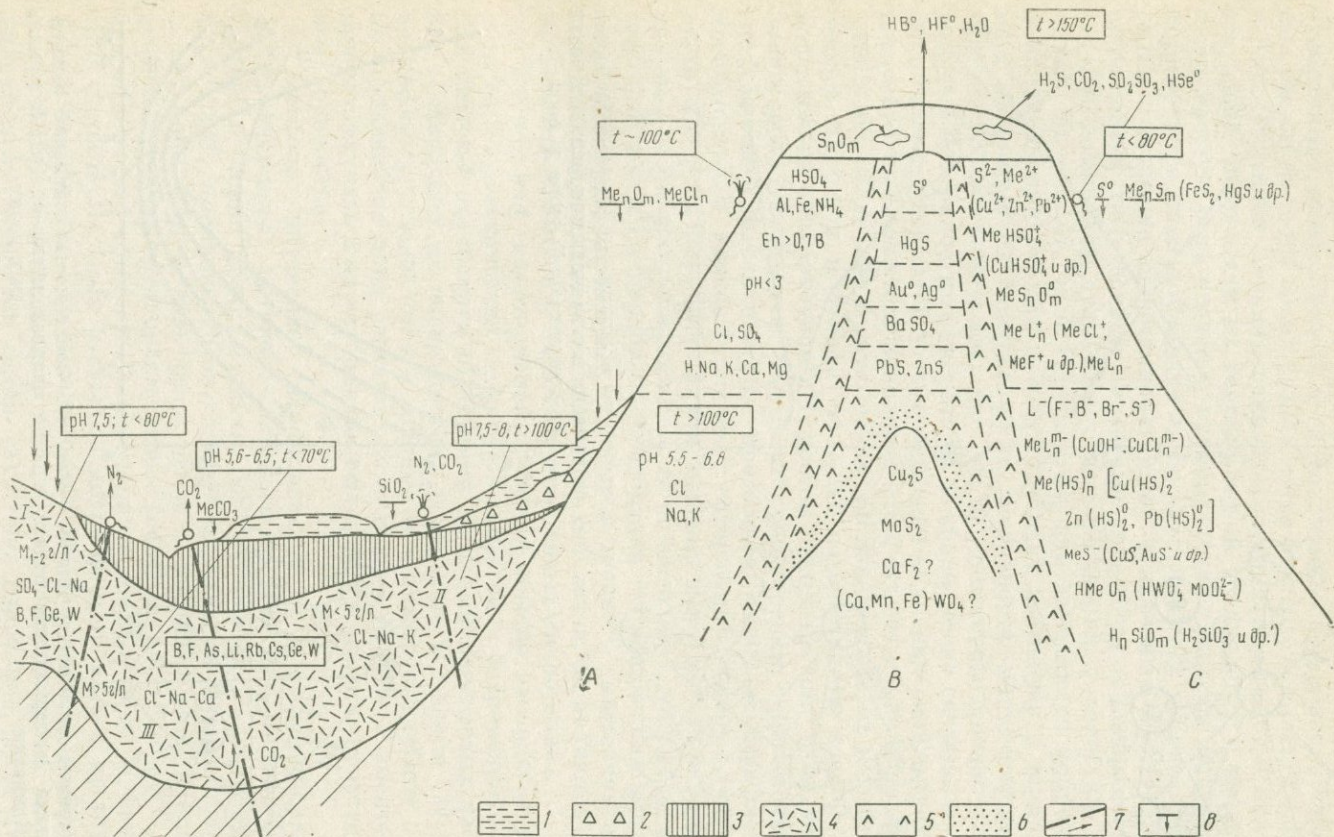


Рис. 50. Схема геохимической зональности гидротермальных систем в областях активного вулканизма

1 — четвертичные лавы и туфы; 2 — грубообломочный вулканический материал; 3 — водоупорные вулканические породы; 4 — водоносные вулканогенно-осадочные породы; 5 — гидротермально измененные околорудные породы; 6 — зона окварцевания; 7 — водовыводящие разломы; 8 — осадки термальных вод. А — макрокомпонентный состав термальных вод; В — жерловая рудоносная зона; С — основные формы миграции рудных элементов. I — зона азотных слабоминерализованных термальных вод, обедненных металлами; II — зона азотно-углекислых термальных вод повышенной минерализации и концентрации рудных элементов; III — зона углекислых хлоридных вод, наиболее обогащенных рудными элементами

генных ореолов гидротермальных месторождений в палеовулканических депрессиях, следует сверху вниз зона сульфатов и сульфидов бария, цинка, свинца, ртути, меди, молибдена. В приповерхностной зоне из сернокислых и хлоридных фумарол высаживаются соответственно в самородном виде золото и серебро.

В очагах разгрузки высокотемпературных азотно-углекислых существенно сульфатных гидротерм (Больше-Банная система) вмещающие породы сильно гематитизированы и сульфидизированы. Осаждающиеся в зоне вскипания и дегазации двойные соли сульфата натрия сорбируют почти весь растворенный комплекс микроэлементов (германий, молибден, фтор, бор, мышьяк и др.).

Главными сорбентами и концентраторами металлов из металлоносных хлоридных терм, особенно цезия и лития, обладающих ярко выраженной катионогенной природой миграции, являются кислые вулканические стекла и пористые туфы, подвергавшиеся длительному гидротермальному воздействию. На максимальном удалении от активных магматических очагов формируются самые слабо минерализованные (до 2 г/л), не вскипающие у поверхности азотные гидротермальные системы (Паратунская, Начикинская и др.). В связи с гидрогеологической раскрытостью в них не происходит накопления микроэлементов. И только содержание наиболее подвижных анионогенных элементов (мышьяк, бор, фтор, кремнекислота) несколько повышено (см. гл. VI).

Сопоставление эволюции химического состава газожидких включений в различных минералах с направленностью изменений газовых и солевых компонентов водонапорных гидротермальных систем показало следующие черты сходства. И в тех, и в других с ростом температуры (до 200—300° С) понижается рН, увеличиваются общая минерализация, углекислотность, сероводородность, содержание хлора, кальция, натрия, калия, редких элементов (литий, фтор, бор и др.). Это указывает на возможность накопления и последующего осаждения не только из щелочных, но и из кислых высокотермальных сероводородно-углекислых (фумарольного типа) растворов таких труднорастворимых соединений, как флюорит, вольфрамит и др. По мнению И. Н. Масловой, основным источником натрия, калия и кремнекислоты газожидких включений минералов являлись вмещающие силикатные породы, что подтверждается и вышеприведенными гидрогеохимическими данными автора.

При понижении температуры до 50—150° С в газожидких включениях минералов и в подземных термальных водах растут рН, содержание гидрокарбонатов, сульфатов, алюминия, железа, кремнекислоты, магния. Все это указывает на единую эволюцию состава газожидких включений минералов и водонапорных гидротермальных систем.

В последние годы все чаще стали появляться высказывания об участии органических веществ в переносе и отложении рудных элементов в гидротермальных условиях. Например, П. Б. Бартон и Б. Д. Скиннер (1970), рассматривая устойчивость сульфидных минералов, пришли к заключению, что реакции с битуминозными веществами могли играть существенную роль в формировании химического состава рудообразующего флюида. Это подтверждается присутствием в газовом составе фумарол метана и аммония, вероятнее всего связанных с термальным разложением органического вещества вмещающих пород.

Многие металлы ассоциируют со скоплениями нефтяной органики. Так, максимальное содержание самородной ртути обнаружено в нефтях, газах и рассолах нефтеносных структур.

Для выяснения состава и роли органических веществ в переносе рудных элементов в термальных водах автором совместно с Е. Л. Быковой и

З. Г. Декусар были проведены специальные исследования в различных районах Камчатки. Главными объектами исследований являлись термальные воды Паратунского и Малкинского месторождений. Результаты этих исследований приведены в гл. VI.

ПОИСКОВОЕ ЗНАЧЕНИЕ ГЕОХИМИЧЕСКОЙ ЗОНАЛЬНОСТИ ГИДРОГЕОЛОГИЧЕСКИХ СТРУКТУР

Возможности и целесообразность оценки перспективности гидрогеологических структур на различные виды полезных ископаемых по их геохимической зональности не требуют доказательств. Необходимо лишь в дальнейшем уточнить методику ее выявления и оценки применительно к конкретным гидрогеологическим районам и типам месторождений.

В основу общих «универсальных» критериев могут быть положены следующие:

1) направленность изменения солевого и газового составов подземных вод, и в первую очередь микроэлементов, являющихся наиболее чутким индикатором рудообразующих и рудоразрушающих процессов;

2) характер изменения корреляционных связей между основными элементами-индикаторами искомого типа полезных ископаемых в горизонтальном плане и вертикальном разрезе гидрохимических полей;

3) взаимосвязь рядов подвижности и эволюции состава форм нахождения основных элементов-индикаторов рудообразующих процессов в системе вода — порода.

Из описания геохимической зональности конкретных гидрогеологических районов следует, что по мере приближения к скоплениям любого типа полезных компонентов и активным магматическим очагам число коррелируемых элементов и сила геохимических связей между ними заметно увеличиваются, а в пределах выявленных геохимических аномалий появляются наименее подвижные в данных условиях элементы.

Резкие изменения геохимической зональности в водах и породах, вызываемые появлением разнообразных подземных барьеров, также должны рассматриваться в качестве показателей рудообразующих процессов. К ним могут быть отнесены и различного рода инверсии, связанные с внезапными перепадами давления и температуры. Относительная (к общей минерализации воды) концентрация рудных элементов остается при этом аномальной по отношению к окружающим водам. Что же касается растворенных газов, то они также могут являться геохимическими признаками древних погребенных зон восстановления и окисления рудных, серных и газонефтяных скоплений.

Выявление общей направленности процесса в каждом конкретном случае осуществляется по комплексу определенных гидрогеохимических и гидродинамических параметров.

Глава VIII

МЕТОДЫ ИНТЕРПРЕТАЦИИ И ПРОСТРАНСТВЕННОГО ОТОБРАЖЕНИЯ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ РУДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ

Информация о распространении и закономерностях миграции рудных элементов в подземных водах в связи с изучением процессов разрушения и формирования рудных месторождений, а также последствий сброса в водоносные горизонты жидких отходов рудных предприятий быстро растет. Поэтому разработка и применение новых методов ее интерпретации и отображения на картах является одной из главных задач прикладной гидрогеохимии.

В настоящее время лучше изучена геохимическая природа распределения рудных элементов в подземных водах и в значительно меньшей степени гидродинамические особенности их поведения. Необходимые гидродинамические параметры обычно заимствуются из работ, которые проводятся с целью определения направленности изменения химического состава подземных вод на орошаемых территориях, выбора источников водоснабжения для горнорудных комбинатов, прогнозирования возможного загрязнения земных недр и т. п. И лишь небольшая часть гидрогеологических работ посвящена непосредственно изучению динамики процесса рассеяния и накопления химических элементов в подземных водах.

Для обработки результатов гидрогеохимических исследований применяется математическая статистика, основанная на теории вероятностей. С помощью математической статистики выявляется закон распределения химических элементов в водах и породах, производится оценка параметров их распределения, определяются корреляционные связи между поисковыми признаками.

Приемы статистической обработки гидрогеохимической информации охарактеризованы в работах В. В. Алексеева и А. М. Эленбогена (1974), Г. А. Вострокнута (1974), А. И. Гавришина (1974), Р. М. Дубова (1964), Е. А. Киселевой (1970), Н. А. Огильви (1974), С. И. Смирнова (1974), («Методическое руководство», 1973). Наряду с давно применяемыми в гидрогеохимии методами математической статистики в этих работах освещены и новые методы, основанные на теории игр, линейном программировании, анализе трендовых поверхностей и др.

При гидрогеохимических исследованиях в отличие от литохимических количество проб, как правило, невелико, поэтому вычисленные значения параметров несколько отличаются от истинных, что отрицательно сказывается на достоверности оценок распределения, от которых зависит правильность интерпретации результатов. Наиболее распространенной математической моделью распределения случайных величин для генетически однородной совокупности является нормальный закон распределения вероятностей

$$f(x) = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} \bar{i} \frac{(x-a)^2}{2\sigma^2},$$

где $f(x)$ — плотность вероятности случайной величины x ; a — среднее значение случайной величины (математическое ожидание); σ — дисперсия случайной величины.

Нередко нормальное распределение имеет не сама случайная величина, а некоторая ее функция. Если вид функции распределения известен, то, пользуясь приближенными характеристиками параметров, приводят полное описание данной совокупности.

Для оценки ошибок анализов проб воды применяют как расчетный, так и графический методы построения в вероятностном масштабе накопительных кривых расхождения между основными и контрольными анализами. Преимущество графического метода заключается в большей простоте (при сохранении необходимой точности) обработки результатов анализов, а также в возможности раздельного определения ошибок на разных стадиях анализа и сравнения результатов различных методов определений.

Согласно работам А. Б. Вистелиуса (1964), Д. А. Родионова (1968) и других исследователей, статистической обработке могут быть подвергнуты данные анализов вод, выполненные различными методами. Это значительно расширяет возможности статистического анализа в гидрогеохимии, учитывая частые различия между применяемыми методами анализа природных вод. В ряде работ рассматриваются количественные методы интерпретации гидрогеохимических аномалий в рудоперспективных районах для оценки масштаба предполагаемого оруденения (Дубов, 1964; Квятковский, Кирюхин, 1967 и др.).

Интенсивность выщелачивания рудных элементов из вмещающих пород Г. А. Вострокнутов, например, предлагает определять по уравнению

$$M_{xt} = \frac{B_{xt}}{C_n} \cdot 100\%_k$$

где M_{xt} — коэффициент интенсивности выноса данного элемента из породы в воду за единицу времени; C_n — содержание элемента (мг/л) в данном объеме водовмещающей среды; B_{xt} — количество выносимого элемента (кг/год с единицы площади).

Переход рудных элементов из твердой фазы в растворимую при постоянно действующем источнике рудного вещества является стационарным, что обуславливает непрерывность процесса ореолообразования в природных водах в отличие от процессов формирования литохимических ореолов, перекрытых мощным чехлом водоупорных глинистых образований.

Для определения местоположения рудных тел некоторые исследователи рекомендуют различные решения системы уравнений, учитывающие лишь динамические условия миграции рудных элементов («Гидрогеохимический и сорбционно-солевой методы...», 1966; Голубев, Шарапов, 1974). К сожалению, входящие в уравнения параметры (коэффициент диффузии, мощность водоносного горизонта, скорость движения подземных вод на соответствующих интервалах глубины и т. п.) могут быть определены только при детальном гидрогеологическом опробовании скважин и лабораторных экспериментах. Все это весьма затрудняет внедрение расчетных методов для пространственной интерпретации выявляемых гидрохимических аномалий в широкую практику поисковых работ.

Математическая обработка полевой и лабораторной информации начинается с выбора наиболее стабильных и информативных признаков оруденения, характеризующих наиболее четко различия между рудоперспективными и безрудными объектами. В отличие от главных признаков второстепенные дают

менее отчетливое представление о рудоносности исследуемого объекта. Разработка методики разделения всей совокупности признаков на эти две группы и исключение из рассмотрения неинформативной является одной из главных задач выбора поисковых признаков. Ее решение обычно осуществляется двумя приемами. Первый основан на изучении связей между элементами в водах и породах с помощью корреляционного анализа, второй — на исследовании вида функций распределения содержаний элементов в водах и породах.

АНАЛИЗ КОРРЕЛЯЦИОННЫХ СВЯЗЕЙ РУДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ

С помощью корреляционного анализа, как известно, определяют характер и «тесноту» связи между различными геохимическими показателями и в первую очередь между основными потенциальными элементами-индикаторами искомого оруденения.

Для выяснения правомерности использования корреляционного анализа в качестве меры зависимости между химическими элементами предварительно выясняют закон их распределения в данном типе вод или пород.

Коэффициент корреляции вычисляют по известной формуле

$$r = \frac{\sum_{i=1}^n [(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})]}{(n-1) S_x S_y},$$

где \bar{x} и \bar{y} — средние арифметические определений; n — число парных измерений x и y ; S_x , S_y — оценки стандартных отклонений для x и y .

Выбор химических компонентов для корреляции производят, исходя из гидрогеохимических особенностей изучаемых рудных полей, а также миграционных свойств элементов в данных условиях.

Ниже для примера приводятся результаты расчетов корреляционных коэффициентов в ореольных водах конкретных рудных месторождений.

Золоторудные месторождения

Как следует из табл. 49, 50 и рис. 51, в ореольных водах большинства золоторудных месторождений Забайкалья наиболее высоким коэффициентом корреляции, приближающимся к единице, характеризуются золото и мышьяк. Это позволяет считать мышьяк одним из наиболее информативных элементов-индикаторов золоторудных месторождений в подземных водах данного региона. Менее тесная, но значимая положительная связь установлена между золотом, гидрокарбонатными ионами и кремнекислотой. Геохимическая природа этих корреляционных зависимостей отражает отчетливо выраженную тенденцию золота к растворению преимущественно в щелочной среде, косвенным индикатором которой и являются гидрокарбонатные ионы и кремнекислота. Из комплекса элементов-спутников наиболее тесную положительную связь с золотом обнаруживают серебро ($r = 0,34$) и калий ($r = 0,41$). Последний также наиболее интенсивно накапливается в щелочных гидротермальных кремнистых рудообразующих растворах, что находит соответствующее, хотя и значительно более слабое отражение в наложенных гипергенных процессах ореолообразования.

Отсутствие значимой корреляции золота с другими химическими компонентами ореольных вод свидетельствует о том, что изменение его концентраций

Характеристика корреляционных связей между химическими компонентами в ореольных водах золоторудных месторождений Забайкалья ($N^* = 80$; $r_H \pm 0,26$)

Коррелируемые компоненты	Коэффициенты регрессии		Коэффициенты корреляции r	Среднеквадратичное отклонение S
	a_0	a_1		
Au/Mo	0,00006	0,00014	0,135	0,913
Au/As	212,44	0,313	1	0
Au/Zn	93,12	30,98	0,193	0,0134
Au/Fe	0,619	-17,435	0,404	0,0225
Au/Cu	0,289	640,15	0,195	0,276
Au/Ag	-0,0027	178,81	0,344	0,0419
Au/SO ₄	8,912	170,63	0,098	0,992
Au/Cl	10,4	-87,79	0,062	0,990
Au/HCO ₃	-46,99	254,73	0,309	0,048
Au/H ₄ SiO ₄	11,887	1126,67	0,264	0,398
Au/K	13,242	112,47	0,412	0,087
Au/Na	10,3	170,69	0,064	0,99
Au/Ca	19,21	-8021,3	0,031	0,99
Au/Mg	496,7	-273,33	0,005	0,991
Au/pH	7,047	-117,99	0,0223	0,451

* N — число проб; r_H — нижний предел значимости коэффициента корреляции.

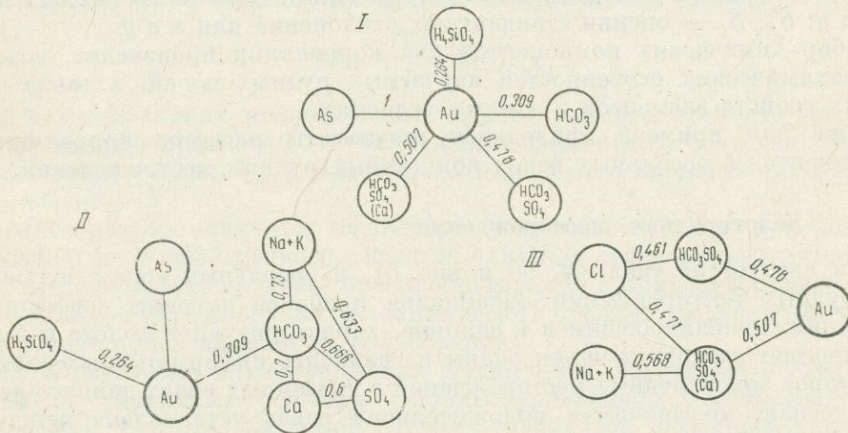


Рис. 51. Корреляция химических элементов в ореольных водах одного из золоторудных полей Забайкалья (нижний предел значимости коэффициента корреляции $r \pm 0,26$; число проб $N = 120$)

I, II — парная корреляция химических компонентов с золотом, III — множественная корреляция химических компонентов с золотом

в подземных водах может происходить независимо от изменения их содержаний. Так, накопление и рассеяние молибдена, меди и железа обусловлено в основном разрушением сульфидных минералов, не содержащих золота. Увеличение же тесноты связей между кальцием, сульфатами и золотом наблюдается лишь в присутствии HCO_3^- — основного компонента общей минерализации ореольных вод в данном районе.

При множественной корреляции величина коэффициентов, характеризующих наличие положительной связи, обычно увеличивается, что подтверждает взаимовлияние присутствующих в растворе элементов.

Таблица 50

Характеристика множественной корреляции между химическими компонентами в ореольных водах золоторудных месторождений Забайкалья ($N=1200$; $r_n \pm 0,26$)

Коррелируемые компоненты	Коэффициенты регрессии				Коэффициенты корреляции r	Среднеквадратичное отклонение S
	a_0	a_1	a_2	a_3		
Au/HCO ₃ , SO ₄	4,521	-0,00195	0,717	—	0,487	0,201
Au/HCO ₃ , SO ₄ , Ca	1,438	-0,00336	0,688	0,351	0,507	0,0197
Cl/HCO ₃	16,454	0,00608	—	—	0,251	0,967
Cl/HCO ₃ , SO ₄	12,261	0,00495	0,428	—	0,461	0,861
Cl/HCO ₃ , SO ₄ , Ca	10,992	0,00434	0,419	0,146	0,471	0,862
Na + K/HCO ₃	24,0408	-0,946	—	—	0,0122	0,0845
Na + K/HCO ₃ , SO ₄	14,9125	-0,875	1,00745	—	0,245	0,295
Na + K/HCO ₃ , SO ₄ , Ca	8,3456	0,0242	5,645	0,2791	0,568	0,0345

Медноколчеданные месторождения

Анализ корреляционных связей между химическими компонентами в ореольных водах медноколчеданных месторождений, как и следовало ожидать, показал наличие наиболее тесной положительной связи между такими рудообразующими элементами, как медь, цинк, железо, свинец (табл. 50, 51, 52).

Таблица 51

Характеристика корреляционных связей между химическими компонентами в ореольных водах медноколчеданных месторождений Урала ($N=108$; $r_n \pm 0,27$)

Коррелируемые компоненты	Коэффициенты регрессии		Коэффициенты корреляции r	Среднеквадратичное отклонение S
	a_0	a_1		
Cu/Zn	0,029	0,23	0,56	0,24
Cu/Pb	0,026	7,26	0,303	0,234
Cu/Mo	0,057	-5,305	0,028	0,246
Cu/As	0,493	1,778	0,0616	0,245
Cu/SO ₄	0,066	-0,00	0,0507	0,245
Cu/M	0,0669	-0,000	0,0004	0,245
Cu/Cl	0,0591	-0,000	0,0308	0,245
Cu/HCO ₃	0,0799	-0,000	0,0456	0,245
Zn/Pb	0,0905	4,864	0,303	0,156
Zn/Mo	0,109	4,724	0,0385	0,164
Zn/As	0,115	-1,189	0,0611	0,164
Zn/SO ₄	0,111	0,000	0,0018	0,164
Zn/M	0,128	-0,0001	0,284	0,164
Zn/Cl	0,165	0,0001	0,0715	0,164
Zn/HCO ₃	0,145	-0,0009	0,1	0,164
Pb/Mo	0,004	-0,217	0,002	0,01
Pb/As	0,004	0,003	0,002	0,01
Pb/SO ₄	0,005	-0,000	0,165	0,01
Mo/As	0,003	0,002	0,018	0,001
Mo/HCO ₃	0,0007	0,000	0,141	0,001
As/Cl	0,003	-0,003	0,027	0,008

Характеристика множественной корреляции между химическими компонентами в ореольных водах медноколчеданных месторождений Урала ($N=37$; $r_H \pm 0,47$)

Коррелируемые компоненты	Коэффициенты регрессии			Коэффициенты корреляции r	Средне-квadraticное отклонение S
	a_0	a_1	a_2		
Pb/Cu, $Fe^{2+} + Fe^{3+}$	0,000635	0,08164	0,000114	0,329	0,944
Mo/Cu, $Fe^{2+} + Fe^{3+}$	0,00391	0,949	0,000898	0,0938	0,995
Zn/Cu, $Fe^{2+} + Fe^{3+}$	0,0291	2,728	-0,00142	0,559	0,831
Mg/Cu, $Fe^{2+} + Fe^{3+}$	24,939	61,671	-0,323	0,191	0,941
Ca/Cu, $Fe^{2+} + Fe^{3+}$	63,305	137,43	-0,0517	0,118	0,993
Na + K/Cu	62,904	193,97	—	0,0903	0,995
Na + K/Cu, $Fe^{2+} + Fe^{3+}$	340,26	154,78	0,358	0,0955	0,996
HCO_3/Cu	336,37	322,35	—	0,0412	0,999
$HCO_3/Cu, Fe^{2+} + Fe^{3+}$	33,607	-50,627	1,346	0,0908	0,995
SO_4/Cu	33,128	-126,78	—	0,0645	0,997
$SO_4/Cu, Fe^{2+} + Fe^{3+}$	27,0	-271,45	—	0,141	0,990
Cl/Cu, $Fe^{2+} + Fe^{3+}$	6,629	110,91	2,918	0,212	0,977
H_2SiO_3/Cu	7,245	88,549	—	0,145	0,989
$H_2SiO_3/Cu, Fe^{2+} + Fe^{3+}$	11,479	140,73	0,55	0,225	0,875
$CO_2/Cu, Fe^{2+} + Fe^{3+}$	360,5	-86,871	0,556	0,171	0,985
M/Cu, $Fe^{2+} + Fe^{3+}$	8,142	6,132	1,965	0,0371	0,999
pH/Cu, $Fe^{2+} + Fe^{3+}$		5,314	-2,672	0,225	0,974

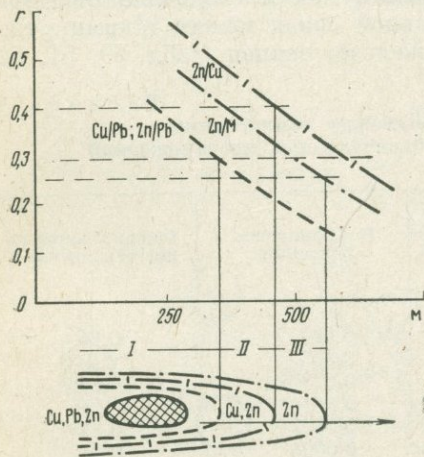


Рис. 52. Зависимость изменений корреляционных связей рудных элементов в водных ореолах рассеяния от расстояния до рудного тела

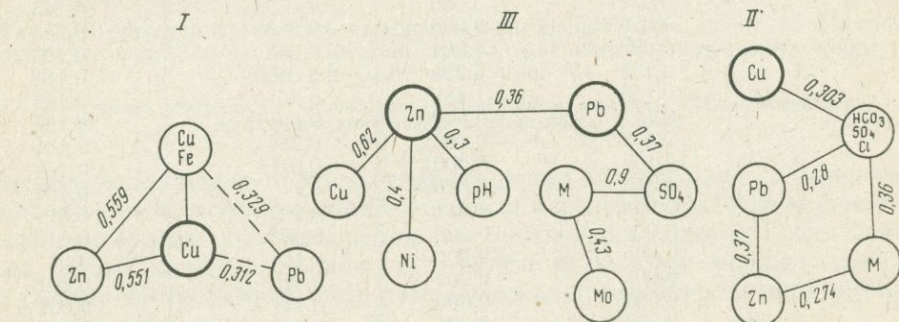


Рис. 53. Корреляция химических элементов в ореольных водах погребенных месторождений медноколчеданного и полиметаллического типов I — внутренняя зона водного ореола рассеяния медноколчеданных месторождений (нижний предел значимости коэффициента корреляции $r \pm 0,41$; число проб $N=37$), II — внешняя зона водного ореола рассеяния тех же месторождений ($r \pm 0,27$, $N=108$), III — водный ореол рассеяния полиметаллических месторождений ($r \pm 0,32$, $N=69$)

рис. 52, 53, I, II). Отсутствие корреляции между этими металлами, сульфат-ионом и рН свидетельствует о слабой окисляемости исследованных рудных месторождений. Что же касается мышьяка и молибдена, то низкие (незначимые) величины коэффициентов корреляции их с медью, цинком и свинцом в ореольных водах рудных полей обусловлены разной геохимической природой миграции и осаждения.

Полиметаллические месторождения

Ореольные воды полиметаллических месторождений Рудного Алтая отличаются положительной корреляционной связью между цинком и никелем, молибденом и общей минерализацией, не обнаруженной в ореольных водах рассмотренных выше медноколчеданных месторождений (табл. 53, см. рис. 53, III). Это объясняется главным образом спецификой состава полиметаллических руд и более высокой соленостью ореольных вод исследованных месторождений, формирующихся в условиях полуаридного климата.

Таблица 53

Характеристика корреляционных связей между химическими компонентами в ореольных водах полиметаллических месторождений Алтая ($N=86$; $r_H \pm 0,41$)

Коррелируемые компоненты	Коэффициенты регрессии		Коэффициент корреляции r	Среднеквадратичное отклонение S	Дисперсия S^2
	a_0	a_1			
Cu/Zn	-0,0038	0,01	0,62	0,085	0,018
Cu/Mo	0,046	-3,5	0,089	0,108	0,018
Cu/As	0,043	-14,8	0,11	0,108	0,018
Cu/Pb	0,037	0,029	0,01	0,108	0,018
Cu/V	0,049	-0,23	0,16	0,107	0,018
Cu/M	0,0405	-0,0000027	0,037	0,108	0,018
Zn/M	0,49	-0,00009	0,22	0,65	0,44
Mo/M	0,0018	-0,00000074	0,43	0,0025	0,0000078
As/M	0,00042	-0,00000003	0,062	0,00081	0,000006
Pb/M	0,0082	0,0000044	0,17	0,041	0,0017
V/M	0,053	-0,000008	0,17	0,076	0,0059
Pb/pH	0,00916	0,000324	0,0345	0,0393	0,00155
Pb/Ni	0,00892	0,313	0,153	0,0369	0,00155
Pb/SO ₄	0,00459	0,000032	0,367	0,0366	0,00155
Pb/Zn	0,205	4,836	0,364	0,551	0,318
Zn/pH	0,1004	0,0395	0,261	0,545	0,318
Zn/Ni	0,193	12,09	0,414	0,514	0,318
Zn/SO ₄	0,257	-0,0000068	0,00533	0,554	0,318
Cu/pH	0,00574	0,00622	0,169	0,123	0,0157
Cu/Ni	0,0283	0,552	0,0854	0,124	0,0157
Cu/SO ₄	0,0193	0,00006	0,243	0,121	0,0157
Ni/pH	0,00123	0,000935	0,165	0,0189	0,000371
Ni/SO ₄	0,00351	0,0000083	0,193	0,0189	0,000371
V/SO ₄	0,0272	-0,0000116	0,0837	0,0615	0,00361
M/SO ₄	150,27	3,26	0,925	0,590	0,243
Mo/Ni	0,00173	0,0204	0,132	0,0029	0,0000088
As/Ni	0,000397	0,000916	0,0126	0,00141	0,00000195
V/Ni	0,0251	0,413	0,149	0,0612	0,00361
M/Ni	644,49	16624,4	0,231	0,151	0,247

Таблица 54

Характеристика корреляционных связей между химическими компонентами в ореольных водах молибденовых месторождений Забайкалья ($N=68$; $r_H \pm 0,31$)

Коррелируемые компоненты	Коэффициенты регрессии		Коэффициенты корреляции r	Среднеквадратичное отклонение S	Дисперсия S^2
	a_0	a_1			
Mo/F	1,39	5,32	0,62	2,9	13,8
Mo/Zn	1,5	0,009	0,63	2,9	13,8
Mo/Cu	1,8	0,079	0,47	3,3	13,8
Mo/Pb	2,8	-0,028	0,061	3,7	13,8
Mo/W	2,84	0,27	0,12	8,85	79,4
Mo/Be	2,6	0,013	0,14	3,6	13,8
Mo/As	2,5	0,77	0,18	3,6	13,8
Mo/SO ₄	1,96	0,008	0,313	3,54	13,8
Mo/HCO ₃	1,98	0,009	0,163	3,65	13,8
Mo/Cl	3,26	-0,359	0,055	3,89	15,17
Be/Cl	12,52	-0,153	0,0229	0,41	1,692
Be/HCO ₃	3,51	0,161	0,315	26,5	14,81
Be/SO ₄	-1,115	0,111	0,394	37,82	16,9
As/Cl	0,315	-0,0015	0,0102	0,902	0,801
Cu/Cl	12,98	0,101	0,0246	0,244	0,599
Zn/Cl	132,9	-0,992	0,0243	2,38	57,04
Pb/Cl	2,47	-0,062	0,045	8,12	66,2
F/Cl	3,48	-0,083	0,108	4,51	20,58
As/SO ₄	0,145	0,0014	0,226	0,879	0,814
Cu/SO ₄	13,87	-0,0027	0,0164	24,48	59,55
Zn/SO ₄	47,26	0,796	0,465	21,14	57,04
Pb/SO ₄	1,92	0,0026	0,0355	8,13	66,2
F/SO ₄	1,92	0,0069	0,223	4,23	18,89
As/HCO ₃	0,0968	0,0023	0,227	0,833	0,729
Cu, HCO ₃	16,95	-0,0481	0,164	0,242	53,4
Zn/HCO ₃	102,05	0,277	0,091	22,8	53,4
Pb/HCO ₃	2,92	-0,081	0,079	8,11	6,62
F/HCO ₃	2,95	0,0006	0,0106	4,53	2,05

Таблица 55

Характеристика множественной корреляции между химическими компонентами в ореольных водах молибденовых месторождений Забайкалья ($N=68$; $r_H \pm 0,35$)

Коррелируемые компоненты	Коэффициенты регрессии				Коэффициенты корреляции r	Среднеквадратичное отклонение S	Дисперсия S^2
	a_0	a_1	a_2	a_3			
Mo/Cu, Zn	1,24	0,04	0,08		0,66	2,7	13,8
Mo/Cu, Zn, Pb	1,3	0,039	0,0079	-0,022	0,67	2,7	13,8
Mo/F, As	1,25	0,48	0,52	Не опр.	0,63	2,8	13,8
Mo/W, Be	2,6	0,028	0,01	То же	0,15	3,6	13,8
Mo/Cl, SO ₄	2,14	-0,033	0,003	»	0,31	3,58	13,8
Mo/Cl, SO ₄ , HCO ₃	2,04	-0,033	0,0076	0,0016	0,31	3,5	13,8
Cu/Cl, SO ₄ , HCO ₃	16,00	0,103	0,023	-0,07	0,21	22,6	534
Zn/Cl, SO ₄ , HCO ₃	94,5	-1,5	0,98	-0,63	0,5	206,2	570,04
Pb/Cl, SO ₄ , HCO ₃	27,3	-0,06	0,004	-0,0074	0,085	8,1	66,2

Молибденовые месторождения

Для выявления информативного комплекса элементов-индикаторов молибденового оруденения Прибайкалья были рассчитаны коэффициенты корреляции между основными химическими элементами по 68 пробам ореольных вод. В результате расчетов установлена возможность использования при гидрогеохимических поисках весьма широкого комплекса компонентов. По величине положительной корреляционной связи с молибденом они образуют следующий

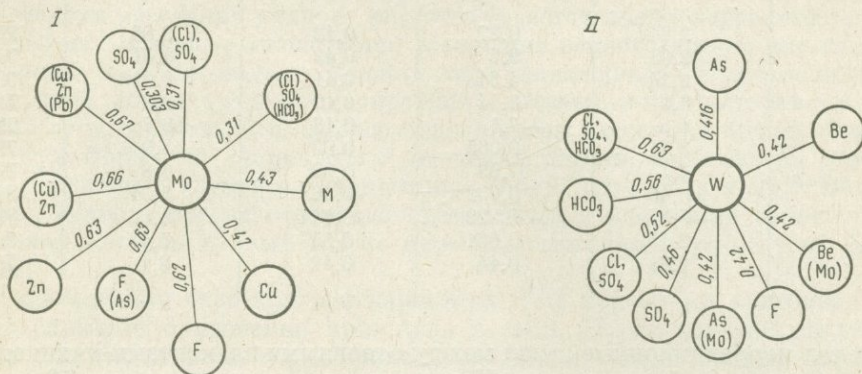


Рис. 54. Корреляция химических элементов в ореольных водах молибденового и вольфрамового оруденений

I — воды молибденового месторождения ($N = 69$; $r \pm 0,32$); II — воды вольфрамового месторождения ($N = 69$; $r \pm 0,3$)

ряд: $Zn > F > Cu > SO_4$ (табл. 54, рис. 54, I), который указывает на окисление сопутствующей сульфидной минерализации.

Методом множественной корреляции выявлена положительная связь также между молибденом и мышьяком (табл. 55)

Вольфрамовые месторождения

В ореольных водах вольфрамовых месторождений Западного Прибайкалья наиболее тесная положительная корреляционная связь установлена между вольфрамом, фтором, бериллием и мышьяком (рис. 54, II, табл. 56). Из макрокомпонентов наиболее высокими коэффициентами корреляции с вольфрамом отличаются HCO_3^- и SO_4^{2-} . Это говорит о том, что процесс перехода вольфрама в водную фазу и содержание его в ореольных водах данного месторождения определяются главным образом интенсивностью сернокислотного разложения сопутствующей сульфидной минерализации и процессами разбавления фоновыми водами. Судя по малой амплитуде колебания pH, окисление сопутствующих сульфидных минералов в исследованных районах протекает сравнительно слабо, так как надрудная толща мерзлых глинистых грунтов затрудняет инфильтрацию атмосферных вод, насыщенных агрессивным атомарным кислородом (O^2).

Помимо миграционных свойств элементов на величину коэффициентов корреляции влияет пространственное положение опробуемых водоупунктов по отношению к рудным телам. Воды в околорудной зоне отличаются наиболее разнообразной ассоциацией коррелирующихся рудных элементов и высокими значениями коэффициентов. В периферийной зоне водных ореолов рассеяния

Характеристика корреляционных связей между химическими компонентами в ореольных водах вольфрамовых месторождений Прибайкалья ($N=80$; $r_H \pm 0,26$)

Коррелируемые компоненты	Коэффициенты регрессии		Коэффициенты корреляции r	Среднеквадратичное отклонение S	Дисперсия S^2
	a_0	a_1			
W/Mo	2,84	0,27	0,12	8,85	79,4
W/Be	2,63	9,7	0,42	8,01	79,4
W/As	2,24	4,34	0,416	8,01	79,4
W/Cu	3,3	0,14	0,12	8,8	79,4
W/Zn	4,5	-7,1	0,18	8,7	79,4
W/Pb	3,44	0,065	0,03	8,9	79,4
W/pH	3,1	37,09	0,09	8,8	79,4
W/SO ₄	0,46	0,032	0,463	8,31	89,9
W/Cl	-5,37	-0,229	0,144	8,36	89,03
W/HCO ₃	-2,15	0,661	0,557	7,41	79,4
W/F	2,21	0,14	0,42	8,1	79,4

рудных тел корреляционные связи между основными элементами-индикаторами ослабевают либо вообще исчезают. Например, как показано на рис. 53, в околорудной зоне водных ореолов рассеяния большинства медноколчеданных месторождений медь всегда положительно коррелирует с цинком и свинцом, в то время как во внешней зоне корреляции не отмечается вследствие смешения с фоновыми водами, а также осаждения значительной части рудных элементов. Все это дает повод считать возможным использование корреляционного анализа не только для выбора наиболее информативной группы признаков скрытого оруденения, но и для оценки удаленности выявленного аномального водопункта от предполагаемого источника рассеяния рудного вещества.

Корреляционные связи элементов-индикаторов в ореольных водах слабоокисляющихся месторождений с алюминием, кремнекислотой, титаном и другими породообразующими элементами часто носят отрицательный характер, что объясняется затуханием окислительных процессов с глубиной и переходом рудных компонентов в воду под влиянием других менее интенсивных геохимических процессов (электрохимические, микробиологические и др.).

ОСНОВНЫЕ ПОИСКОВЫЕ ГИДРОГЕОХИМИЧЕСКИЕ КРИТЕРИИ И ПРИЗНАКИ СКРЫТОГО ОРУДЕНЕНИЯ

Опыт многолетних гидрогеохимических исследований водных ореолов рассеяния рудных месторождений в различных регионах страны показал, что главными признаками скрытого оруденения являются:

- а) наличие ассоциации аномальных концентраций рудных элементов в подземных водах структур, перспективных по общим геолого-структурным и минералого-геохимическим показателям;
- б) проявление зональности в распределении рудных элементов в подземных водах;
- в) наличие положительных корреляционных связей между основными рудообразующими элементами в подземных водах на участках выявленных гидрохимических аномалий;

г) наличие гидродинамических и при условии глубокого формирования ореольных вод гидротермических аномалий.

На степень окисляемости скрытого оруденения и его примерный состав указывают соотношения основных рудообразующих элементов, величины рН, Eh, O₂. В ореольных водах слабоокисляющихся рудных тел эти отношения (Zn : Cu, Pb : Cu и др.) в несколько раз ниже, чем в водах интенсивно окисляющихся залежей. Увеличение данных отношений с глубиной свидетельствует о наличии на глубине сульфидных руд.

Источник рассеяния рудного вещества (участок предполагаемого залегания рудного тела) обычно располагается в вершине водного ореола рассеяния при разрушении крутопадающего рудного тела, совмещаясь с гидрогеохимической околорудной зоной трудно мигрирующих элементов-индикаторов. В случае наличия пологозалегающей залежи водный ореол рассеяния приобретает более вытянутую форму по направлению движения потока, особенно по комплексу самых подвижных элементов-индикаторов (цинк, фтор, бор и др.). Зональное строение водного ореола отчетливо проявляется в изменении отношений элементов-индикаторов рудных тел по мере приближения к участку их расположения.

В обобщенном виде краткая характеристика поисковых критериев и признаков скрытого оруденения приведена в табл. 57, из которой следует, что наряду с перспективными аномалиями, представляющими водные ореолы рассеяния рудных тел, в природных водах возникают гидрохимические аномалии и безрудного типа. Наиболее часто последние образуются в результате следующих процессов: а) выщелачивание рудных компонентов из скрытых на глубине пород с рассеянной рудной минерализацией; б) взаимодействие подземных вод со скрытыми гидротермально измененными породами, не сопровождающимися рудными концентрациями; в) скрытая разгрузка минеральных вод с повышенным фоновым содержанием рудных элементов (углекислые, метановые рассолы и др.); г) интенсивное выщелачивание рассеянной рудной минерализации на интервалах бокового притока агрессивных кислотосодержащих вод; д) растворение и перетолжение рудных компонентов из остаточных солевых ореолов рассеяния эродированных рудных тел; е) выщелачивание рудных компонентов из толщ, содержащих большое количество органических веществ, сорбировавших металлы из подземных вод, и др.

Для отбраковки перечисленных типов безрудных (неперспективных) гидрохимических аномалий применяют различные методические приемы, описанные в специальных работах (Бродский, 1964; Голева, 1968; Крайнов, 1973; «Методическое руководство...», 1973 и др.).

ОКОНТУРИВАНИЕ И ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ГИДРОХИМИЧЕСКИХ АНОМАЛИЙ

Методика выявления гидрохимических аномалий базируется на соответствии наблюдаемого распределения рудных элементов с принятой статистической моделью и предполагает независимость изменений концентраций этих элементов. На самом же деле содержания химических элементов в природных водах не всегда являются случайными величинами. Находясь в зоне влияния рудных тел, они подчиняются определенным закономерностям во времени и пространстве, образуя гидрохимические поля (Огильви, 1968) определенных размеров и состава. На фоновых же участках содержания химических компонентов в водах приобретают случайный характер вследствие одновременного

Поисковые критерии и признаки скрытого оруденения

Геоморфологические условия залегания основных типов скрытого оруденения	Структурно-литологические условия залегания рудных тел	Гидрогеологические признаки скрытого оруденения	Литохимические признаки скрытого оруденения
I тип. Неглубоко залегающие, выше местных базисов эрозии	Мелкопогребенный тип. На контактах пород с различными фильтрационными свойствами; в экранированных структурах «ловушках» рудного вещества под маломощным (до 10 м) покровом рыхлых отложений	Проявляющиеся на поверхности гидродинамические аномалии с измененным химическим составом и повышенным дебитом в зоне интенсивного водообмена грунтовых вод	Проявление в приповерхностной зоне вторичных литохимических ореолов в коре выветривания погребенных рудовмещающих образований
	Неглубоко скрытый тип. На небольшой (до 50 м) глубине в аналогичных структурах изверженных рудовмещающих пород, выходящих на поверхность		Проявление на поверхности эндогенных ореолов (по простиранию рудных тел, вдоль тектонических контактов и по разломам)
II тип. Глубоко залегающие, ниже местных базисов эрозии	Глубоко погребенные и глубоко скрытые месторождения (более 100 м) в экранированных структурах «ловушках» (рудносные разломы, периклиналильные замыкания складок и др.)	Наличие как открытых, так и закрытых гидродинамических аномалий с измененным химическим составом и повышенной температурой	Преобладание погребенных или скрытых литохимических ореолов, не проявляющихся на поверхности

Гидрогеохимические признаки скрытого оруденения

гидрохимические рудоперспективные аномалии	основные показатели геохимической обстановки	наиболее информативные элементы-индикаторы и их гидрохимическая зональность в грунтовых водах	характер корреляционных связей элементов-индикаторов в водах
Наличие водных ореолов рассеяния открытого типа в грунтовых и поверхностных потоках с высокой контрастностью (до $n \cdot 10^5$) вокруг интенсивно окисляющихся месторождений и с небольшой ($n - n \cdot 10$) контрастностью вокруг слабоокисляющихся несulfидных месторождений	$Eh > 0,5B$ $pH < 5,5$ $Fe^{2+} > n \cdot 10^2 \text{ мг/л}$ $Fe^{3+} > n \cdot 10^3 \text{ мг/л}$ $O_2 > 3 \text{ мг/л}$	<p>Медноколчеданные месторождения Рудное тело ↓ Co, B, Cu, Pb, Zn, As ↓ Cu, Pb, Zn, As ↓ Zn</p> <p>Полиметаллические месторождения Рудное тело ↓ Co, Bi, Cu, Pb, Zn, Ni ↓ Cu, Pb, Zn, Ni ↓ Zn, Ni</p>	<p>Положительная корреляционная связь наблюдается почти между всеми элементами-индикаторами во внутренней (околорудной) зоне водного ореола рассеяния рудного тела</p> <p>Во внешней (периферической) зоне водного ореола корреляционные связи элементов-индикаторов нарушаются под влиянием смешения с фоновыми водами и других природных процессов (сорбция, гидролиз, ионный обмен и др).</p>
Протяженность водных ореолов рассеяния до 2,5—3 км	$Eh < 0,5B$ $pH > 5,5$ $\Sigma Fe < n \text{ мг/л}$ $O_2 < 3 \text{ мг/л}$	<p>Молибденовые месторождения Рудное тело ↓ W, Mo, Pb, Zn, F ↓ Mo, Zn, F</p>	
Наличие водных ореолов рассеяния преимущественно закрытого типа, имеющих небольшую протяженность (до 0,5—1 км) и контрастность ($n - n \times 10$)	$Eh < 0,5B$ $pH > 5,5 - 8$ $\Sigma Fe < n \text{ мг/л}$ $O_2 < 1 \text{ мг/л}$	<p>Золоторудные месторождения Рудное тело ↓ Au, Bi, Sb, Ag, Zn, As ↓ Ag, Zn, As ↓ Zn</p>	

воздействия различных природных факторов, которые при современном уровне разработки методов оценки случайных величин точно учесть невозможно.

Обычно при статистических расчетах фоновые и аномальные значения поисковых компонентов в подземных водах принимают за постоянные величины, что мало соответствует действительности, ибо гидрохимический фон — величина переменная, изменяющаяся под влиянием разнообразных природных факторов. Главными из них являются процессы выщелачивания, сорбции, разбавления, ионного обмена, гидролиза, осаждения и др.

По совокупности анализов, характеризующих концентрации поисковых компонентов в природных водах, вычисляют их статистические характеристики и строят вариационные кривые распределения. За фоновое содержание принимают средние или модальные значения, а за аномальные — величины, превышающие или оказывающиеся ниже фона на одну, две или три сигмы σ . В первом случае выделяют положительные аномалии, оконтуривающие участки с аномально повышенной концентрацией химических компонентов, а во втором — отрицательные аномалии с дефицитом (пониженным содержанием по отношению к фону) химических элементов.

За нижнюю границу аномальных значений обычно принимают так называемый «трехсигмовый предел», при котором $\sigma = \pm 3$. Удовлетворяя в известной мере требованиям среднemasштабных (1 : 50 000) поисковых работ, этот предел позволяет выявлять лишь наиболее контрастные гидрохимические аномалии, генетически связанные с интенсивно окисляющимися эродированными или мелкопогребенными рудными телами. Что же касается слабоконтрастных гидрохимических аномалий, образующихся под влиянием погребенных слабоокисляющихся рудных тел, залегающих ниже местных базисов эрозии, то выявление их возможно лишь при более низком пределе аномальных величин ($1-2\sigma$), что, к сожалению, влечет за собой увеличение числа бесперспективных (безрудных) аномалий, снижающих эффективность гидрогеохимических поисков.

Если для статистических расчетов фоновых и аномальных значений элементов-индикаторов в настоящее время широко применяют машинную технику, то прогнозные карты по-прежнему строят за редким исключением путем малопродуктивной и в известной степени субъективной «ручной» интерполяции. При больших колебаниях содержаний элементов построения такого рода карт не могут с необходимой точностью отразить закономерность распределения химических элементов в пределах исследуемого гидрохимического поля. Для повышения объективности и производительности оконтуривания водных ореолов рассеяния с аномальным содержанием рудных элементов мы применили тренд-анализ.

Под понятием «тренд»; как и другие исследователи (Рамм, 1968; Паламарчук, 1972; Огильви, 1974 и др.), автор подразумевает закономерные изменения в пространстве любых величин. Метод обработки геохимической и другой информации с помощью тренд-анализа основан на аппроксимации изучаемых параметров поверхностью двумерной регрессии на координаты точек наблюдений.

Необходимость предварительного вычисления фоновых и аномальных значений элементов при этом методе отпадает. Трендовые поверхности как бы осредняют зависимость между свойствами картируемых признаков и положением их в пространстве. Наилучшее приближение достигается в случае наименьшего колебания картируемых параметров под влиянием различных факторов. Иначе говоря, чем больше соблюдается однородность гидрогеологических

условий опробования, тем точнее оконтуриваются гидрохимические аномалии на картах трендовых поверхностей. Гидрохимическое поле с однородными гидрогеологическими условиями наблюдается чаще всего при поисках скрытого оруденения. В этих случаях объектом опробования, как правило, оказывается один, максимум два водоносных горизонта или комплекса. При построении карт трендовых поверхностей по результатам гидрогеохимических поисков в сильнорасчлененных горно-складчатых областях с разнородными гидрогеологическими условиями район поисков предварительно расчленяется на отдельные более или менее однородные гидрохимические поля.

Содержание химических компонентов в каждой точке опробования является функцией местоположения точки на карте, поэтому любая карта в изолиниях описывается уравнением

$$z = \varphi(x, y),$$

где z — числовое значение переменной; x и y — координаты точки опробования.

Как показали гидрогеохимические исследования, в пределах рудных полей концентрации химических элементов закономерно изменяются по направлению движения вод. Наиболее отчетливо эта закономерность выявляется при аппроксимации результатов наблюдений следующими алгебраическими полиномами:

$$\Phi(x, y) = a_0 + a_1x + a_2y + a_3x^2 + \dots + a_mx^ky^n,$$

где $k - n = p$ — порядок полинома; $m - 1$ — количество коэффициентов полинома (a_i — коэффициенты).

Значения коэффициентов a_i подбираются таким образом, чтобы при данном распределении точек на исследуемой территории сумма среднеквадратичных отклонений между заданными и вычисленными значениями параметра в этих точках была минимальной

$$\min \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_i^N [f(x_i, y_i) - \Phi(x_i, y_i)]^2},$$

где $f(x_i, y_i)$ — заданное значение параметра в точке с координатами x_i, y_i ; $\Phi(x_i, y_i)$ — вычисленное значение параметра в этой же точке; N — число точек на площади¹.

$\Phi(x, y)$ вычислена по программе, составленной на универсальном языке алгол-60. С помощью специального выходного устройства от электронно-счетной машины («Минск-20») были напечатаны карты изолиний этой функции в символах русского алфавита. Изолинии наиболее высоких концентраций основных элементов-индикаторов оконтурили участки расположения рудоперспективных гидрохимических аномалий.

Для выяснения геологической эффективности и особенностей применения данного метода в конкретных природных условиях произведена обработка результатов гидрогеохимических исследований районов расположения глубоко погребенных рудных месторождений Урала, Алтая, Забайкалья и других рудных провинций. С помощью аппроксимирующих полиномов разных порядков были построены карты трендовых поверхностей применительно к наиболее изученным рудным полям. Наряду с основными элементами-индикаторами (золото, цинк, медь, мышьяк) на картах отображены изменения содержаний

¹ Точки опробования могут быть расположены как угодно, что соответствует условиям гидрогеохимических поисков.

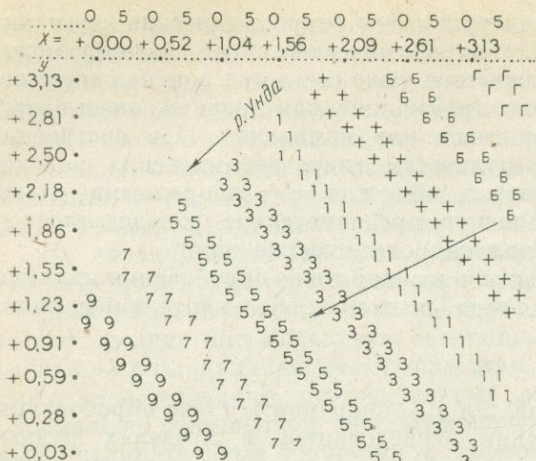


Рис. 55. Карта тренда золота в поверхностных и подземных водах одного из золоторудных районов Забайкалья. Порядок полинома +4; опорная линия (+++); $\Phi(xy) = +0,000045$; шаг по $\Phi(x, y) = +0,000030$; $\Delta = +0,000010$; шаг по $y = +0,026$

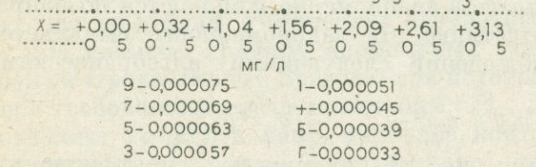
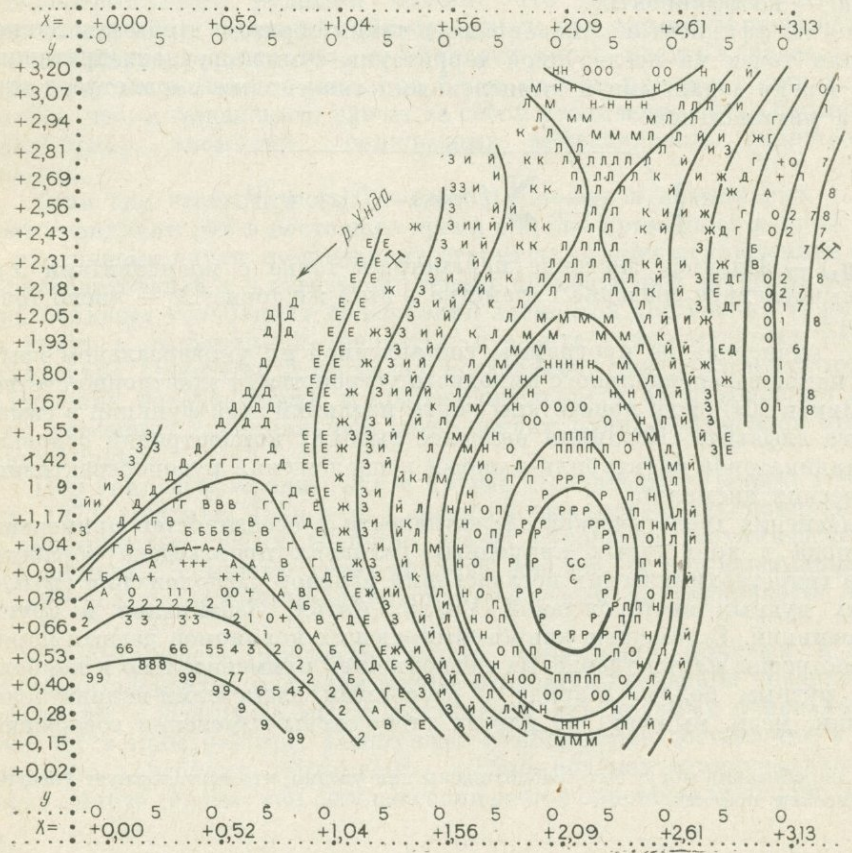


Рис. 56. Карта тренда золота в ореольных и фоновых водах Балецкого района. Порядок полинома +3; опорная линия (+++); $\Phi(x, y) = +0,000115$; шаг по $\Phi(x, y) = +0,000006$; $\Delta = +0,000015$; шаг по $y = +0,0261$

9-0,000075	1-0,000051
7-0,000069	+0,000045
5-0,000063	6-0,000039
3-0,000057	Г-0,000033



МГ/Л	
9	-0,000175
8	-0,000169
7	-0,000163
6	-0,000157
5	-0,000151
4	-0,000145
3	-0,000139
2	-0,000133
1	-0,000127
0	-0,000121
+	-0,000115
A	-0,000109
Б	-0,000103
В	-0,000097
Г	-0,000091
Д	-0,000085
Е	-0,000079
Ж	-0,000073
З	-0,000067
И	-0,000061
Й	-0,000055
К	-0,000049
Л	-0,000043
М	-0,000037
Н	-0,000031
О	-0,000025
Р	-0,000019
С	-0,000013
С	-0,000007

химических компонентов, имеющих второстепенное поисковое значение (сульфат-ион, калий, хлор и др.). Некоторые из них не связаны с рудными месторождениями ни пространственно, ни геохимически (кальций, хлор).

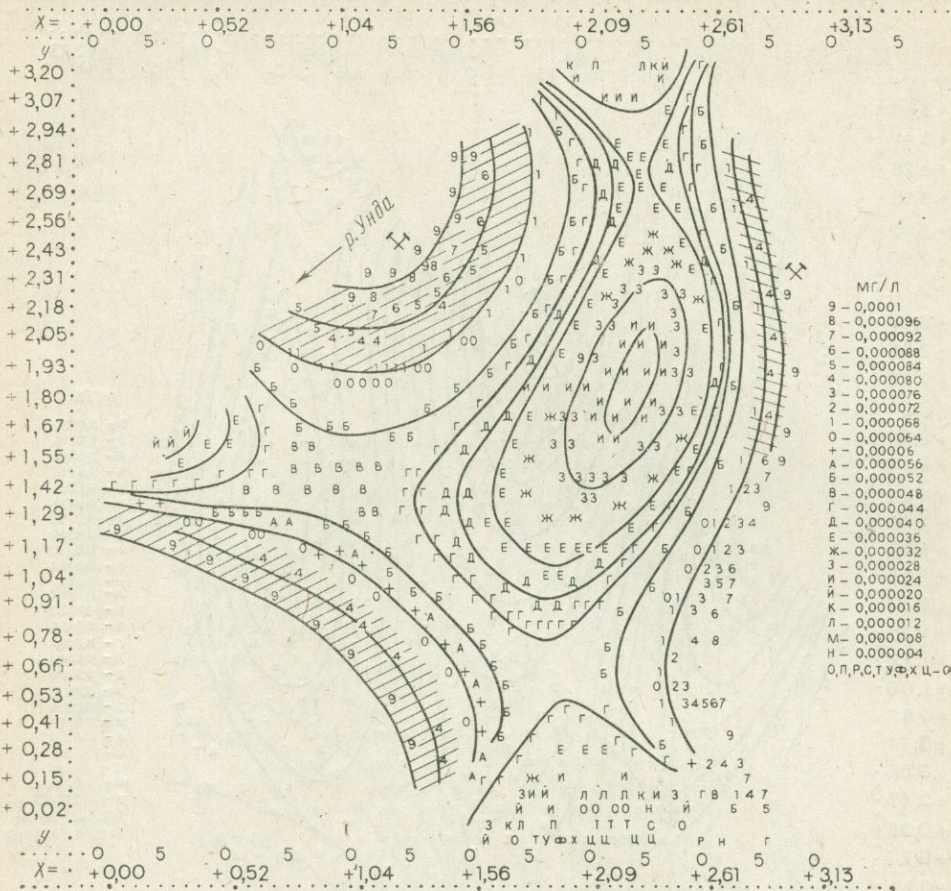


Рис. 57. Карта тренда золота в поверхностных и подземных водах одного из золоторудных районов Забайкалья

Порядок полинома +4; опорная линия (+++); $\Phi(x, y) = +0,00006$; шаг по $\Phi(x, y) = +0,000004$; $\Delta = +0,000001$; шаг по $y = +0,0261$. Косая штриховка — известное рудное тело и его водный ореол рассеяния

В результате установлено, что карты, аппроксимированные полиномами первого порядка (рис. 55), отображают только общую направленность изменения концентраций химических компонентов по направлению движения подземных вод, в то время как карты трендовых поверхностей, аппроксимированные полиномами более высоких порядков, позволяют выявлять не только направленность изменений содержания химических элементов в природных водах, но и оконтуривать гидрохимические аномалии положительного и отрицательного типов. Так, на карте, построенной на основе полинома третьего порядка (рис. 56), выделились погребенные месторождения и рудопроявления

золота, залегающие выше местных базисов эрозии в зоне активного водообмена. Еще отчетливее оконтуриваются рудоносные участки по комплексу рудных элементов (золото, медь, цинк), аппроксимированных полиномами четвертого порядка (рис. 57). В этом случае наряду с мелкопогрешными интенсивно

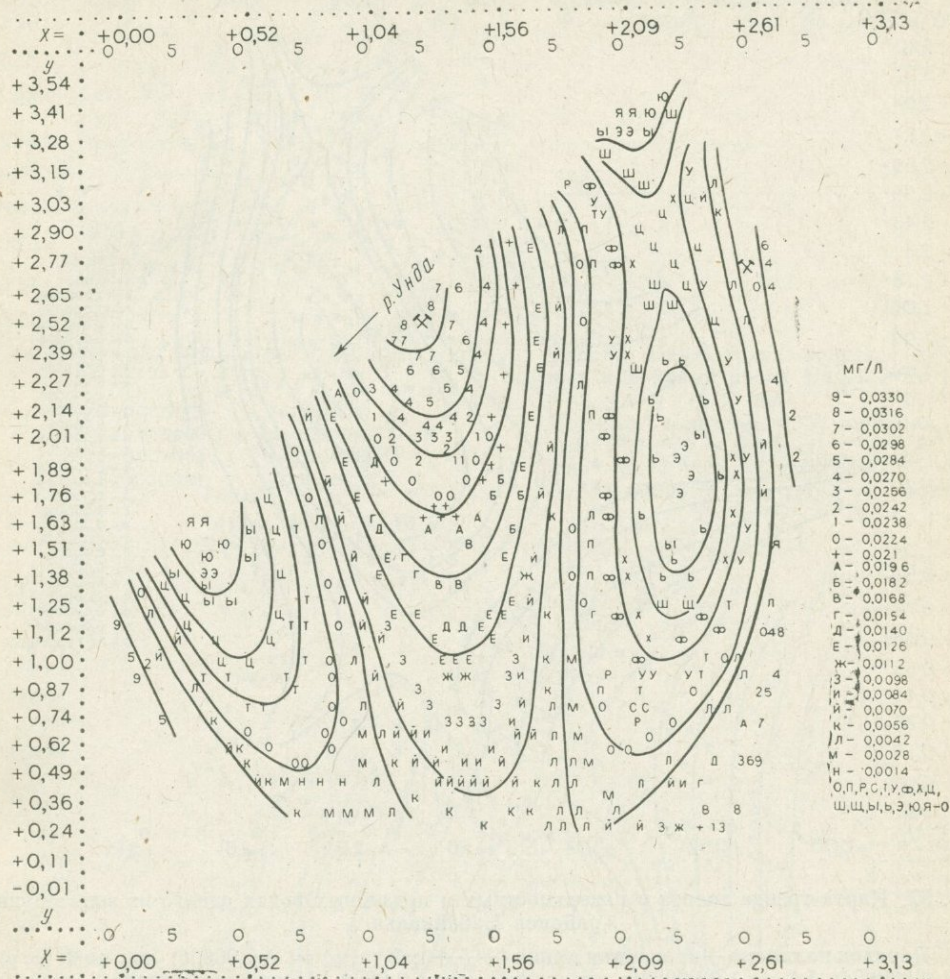


Рис. 58. Карта тренда мышьяка в подземных и в поверхностных водах одного из золоторудных районов Забайкалья

Порядок полинома +4; опорная линия (+++); $\Phi(x, y) = +0,021$; шаг по $\Phi(x, y) = +0,0014$; $\Delta = +0,0003$; шаг по $y = +0,0261$

окисляющимися рудными телами выделились и слабоокисляющиеся глубоко погрешенные месторождения и рудопроявления. Неперспективные (безрудные) участки оконтуривались минимальными изоконцентрациями поисковых компонентов, образующих места отрицательные аномалии с пониженным по отношению к фону содержанием рудных компонентов.

Анализ карт изоконцентраций мышьяка (рис. 58) в пределах Балейского золоторудного поля позволяет сделать вывод, что сопутствующие компоненты

даже при тесной корреляционной связи с основным рудообразующим элементом образуют более расплывчатые и труднее интерпретируемые водные ореолы рассеяния. Поэтому при поисках скрытого оруденения не следует ограничиваться определением только сопутствующих элементов.

Построение карт изоконцентраций кальция (рис. 59) показало, что изменение его содержания отражает лишь общую направленность движения подземных вод от основной области питания (Петровский хребет) к области разгрузки (долина р. Унды). Отсутствие пространственной связи кальция с распределением рудных элементов-индикаторов подтверждается низкими (ниже уровня значимости) коэффициентами корреляции с золотом и другими поисковыми компонентами (см. табл. 49).

Сравнение карт, аппроксимированных полиномами разных порядков, позволяет сделать вывод, что повышение порядка полинома дает лучшее приближение лишь до определенного предела, при котором изолинии концентраций химических элементов или каких-либо других величин приобретают излишнюю изменчивость, как бы стремясь сгладить их случайные отклонения (флуктуации) и маскируя тем самым расположение рудоперспективных участков. Поэтому для выявления гидрохимических аномалий, связанных со скрытым оруденением, лучше применять полиномы средних (четвертый-пятый) порядков, отличающиеся наибольшей областью интерполяции. Оконтуривание месторождений и рудопроявлений методом построения карт трендовых поверхностей достигается в любых масштабах при условии обработки данных опробования одного, максимум двух гидравлически связанных водоносных горизонтов.

Для выявления слабоконтрастных гидрохимических аномалий, генетически связанных со слабоокисляющимися погребенными месторождениями и рудопроявлениями, лучше применять другую методику, разработанную на базе метода наименьших квадратов (Голева, Огильви, Семендяева, 1970). В этом случае гидрохимические аномалии рассматриваются в качестве источников рассеяния (или концентрации) рудных компонентов и выделяются на картах по функциям интенсивности проявления в природных водах. Определение функций производится исходя из предположения, что в окрестностях рудных тел изменения концентраций химических элементов в водах подчиняются закону конвективной диффузии, отображаемому следующим уравнением:

$$D_k \nabla^2 C - w \nabla C = q(x, y),$$

где D_k — коэффициент конвективной диффузии, см²/с; C — концентрация элемента, мг/л; w — скорость фильтрации, см/с; ∇ — оператор Лапласа; $q(x, y)$ — интенсивность источников, характеризующая скорость перехода элемента из твердой фазы в жидкую.

Поскольку непосредственное определение коэффициента конвективной диффузии весьма затруднительно, определяют не саму величину $q(x, y)$, а ее функцию

$$f(x, y) = \frac{q(x, y)}{D_k}.$$

Расчет величины $f(x, y)$ производят методом конечных разностей. По значениям функций в произвольно расположенных точках определяют концентрации C_1, C_2, C_3, C_4 химических элементов в узлах четырехугольной сетки. Значение концентрации C_0 в центре сетки заменяют среднеарифметическим из четырех смежных узлов сетки.

Рис. 60. Карта основных источников рассеяния золота в Балейском районе. Порядок полинома +4

1 — водный ореол рассеяния известного рудного тела; 2 — гидрохимическая аномалия золота на поисковом участке

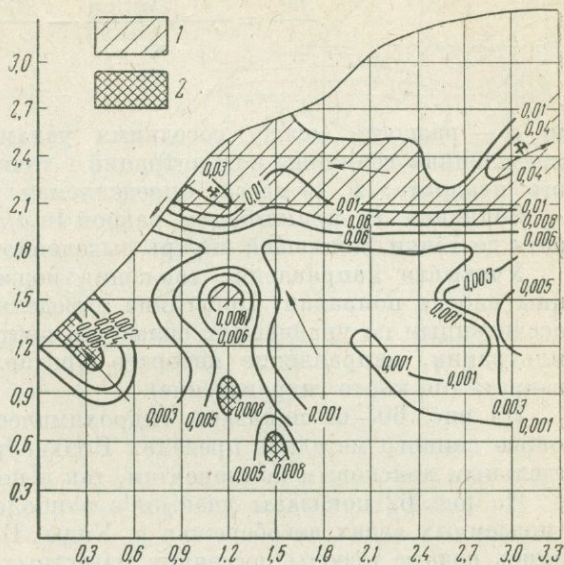
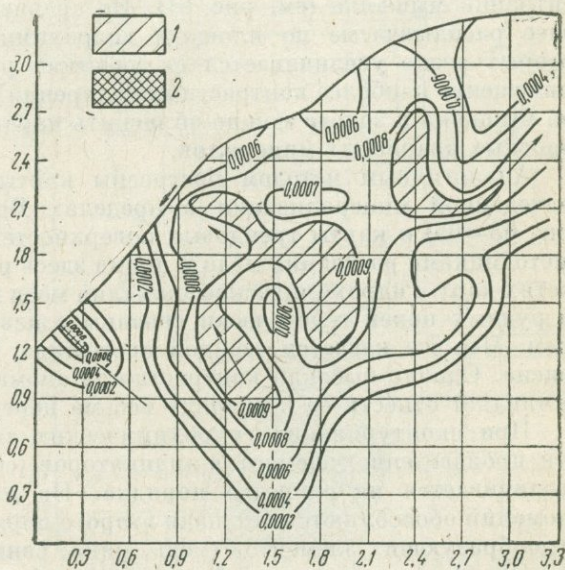


Рис. 61. Карта основных источников рассеяния мышьяка в Балейском районе. Порядок полинома +4

1 — водный ореол рассеяния известного рудного тела; 2 — гидрохимическая аномалия мышьяка на поисковом участке



При $w = 0$

$$\frac{fa^2}{4} = \frac{C_0 + \sum_{i=1}^N P_i C_i}{1 + \sum_{i=1}^N P_i} - \frac{C_1 - C_2 - C_3 - C_4}{4},$$

где a — разность между соседними узлами сетки; C_i — экспериментально определенные величины концентраций в точках, попавших в пределы выделенного квадрата; P_i — масса, определяемая расстоянием от центра квадрата.

Величина P_i принимается равной $\ln a/r_i$ (r — расстояние от центра квадрата до точки, попавшей внутрь выделенного квадрата).

Учитывая направление движения подземных вод, в вычисленные величины вносят поправки. Последние определяют по градиентам концентраций, рассчитанным по уравнениям связи для центров квадратов и вектору скорости фильтрации, направление которого предполагается известным для каждого квадрата (по карте гидроизогипс).

На рис. 60—62 показаны гидрохимические аномалии, выделенные с помощью данного метода в пределах Верхнеуральского рудного района как по отдельным поисковым компонентам, так и по их совокупности.

На рис. 62 показаны участки с наиболее высокой концентрацией золота в подземных водах левобережья р. Унды. В верхней половине карты оконтурились водные ореолы рассеяния известных месторождений золота. Участок, оконтуренный изолинией «3» в центральной части карты, отображает погребенное золотосульфидное рудопроявление.

Наибольший интерес представляет менее крупный по площади, но наиболее контрастный по золоту участок, показанный в самой нижней части карты. Перспективность участка подтверждается обнаружением аномальных концентраций мышьяка (см. рис. 61). По сравнению с золотом мышьяк образует более расплывчатые по площади гидрохимические аномалии, контрастность которых резко увеличивается на участках расположения золотоносных жил. Совмещение наиболее контрастных внутренних (околорудных) гидрохимических зон мышьяка и золота можно объяснить парагенезисом мышьяковистых и золотоносных кварцевых минералов.

Аналогичным методом построены карты «источников рассеяния» медно-колчеданной минерализации в пределах Верхнеуральского рудного района (рис. 63—65) и карты трендовых поверхностей (рис. 66, 67). Основные участки с источниками рассеяния меди и цинка здесь располагаются в северной и южной частях карт. Гидрохимические аномалии меди и цинка на северном фланге одного из рудных полей генетически связаны с известным погребенным месторождением. Что же касается «южной аномалии», то причина ее образования пока неясна. Однако высокая контрастность аномалии как по меди, так и по цинку заставляет отнести ее к разряду весьма перспективных.

При оконтуривании гидрохимических аномалий по совокупности (сумма или произведение) элементов-индикаторов (см. рис. 62 и 65) их контрастность увеличивается на один-два порядка. На наиболее перспективных участках аномалий обособляются площади второго порядка с максимумами концентраций рудообразующих элементов (медь, цинк, свинец, золото и др.).

Около геохимических барьеров (карбонатный, сульфатный, железистый, органический, кремнистый, сероводородный, кислородный и др.) контрастность, протяженность и состав водных ореолов рудных элементов резко изменяются.

Рис. 62. Карта основных источников рассеяния золота и мышьяка в Бале́йском районе. Порядок полинома +4

1 — водный ореол рассеяния известного рудного тела; 2 — гидрохимическая аномалия золота и мышьяка на поисковом участке

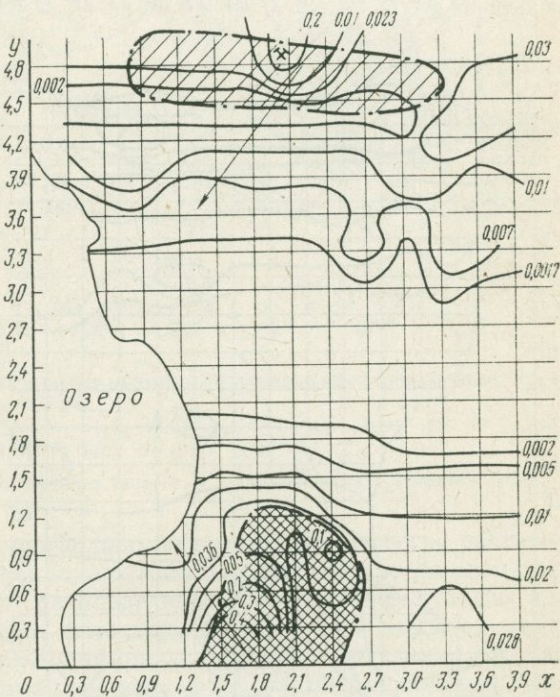
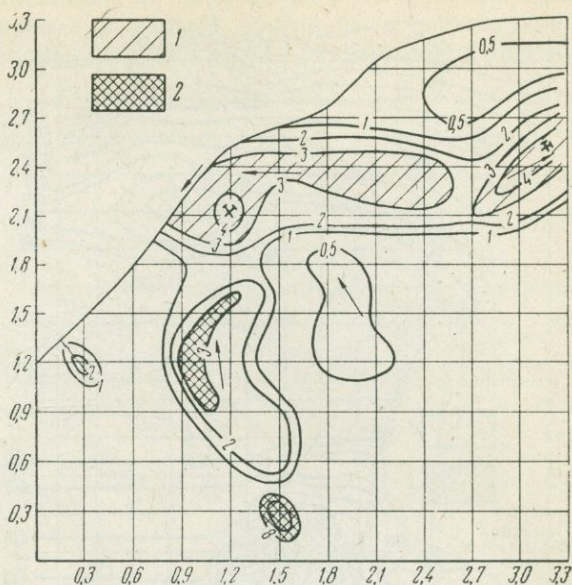


Рис. 63. Карта основных источников рассеяния меди в районе медноколчеданного месторождения (Южный Урал). Порядок полинома +4

1 — водный ореол рассеяния известного рудного тела; 2 — гидрохимическая аномалия меди на поисковом участке

Направленность изменений определяется в первую очередь геохимической природой миграции рудного элемента в данной обстановке, рассмотренной на примере основного комплекса элементов-индикаторов рудных месторождений в главах II и III.

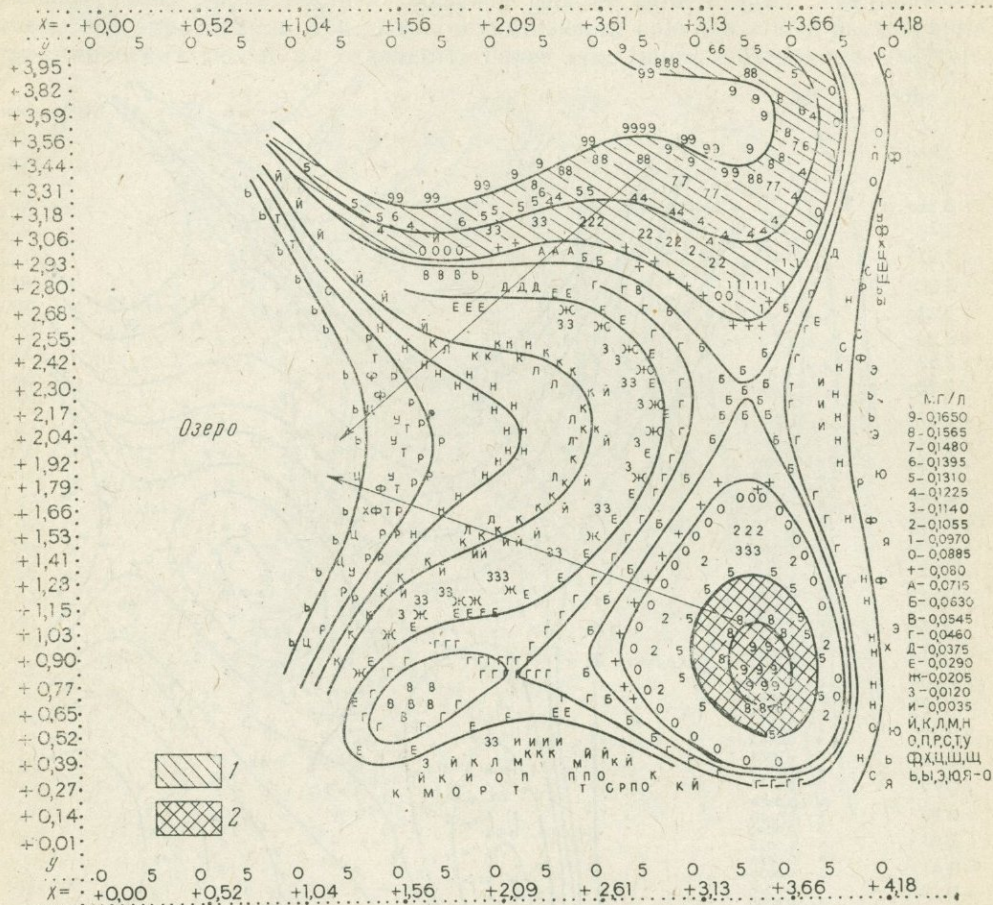


Рис. 66. Карта тренда цинка в подземных водах медноколчеданного месторождения (Южный Урал)

Порядок полинома +4; опорная линия (+++); $\Phi(x, y) = +0,08$; шаг по $\Phi(x, y) = +0,0085$; $\Delta = +0,0017$; шаг по $y = +0,0261$

1 — водный ореол рассеяния известного рудного тела; 2 — гидрохимическая аномалия цинка

На интенсивность окисления сульфидных залежей обычно чутко реагирует контрастность аномалий сульфат-ионов, поэтому на одной из карт трендовых поверхностей (рис. 68) показано распределение содержания сульфат-иона в грунтовых и поверхностных водах, формирующихся в зоне влияния медноколчеданной погребенной залежи. Изолинии с наиболее повышенными концентрациями сульфат-ионов, ассоциирующиеся с аномальными содержаниями меди и цинка, окаймляют в северной части карты эту рудную залежь. Такая же по контрастности, но без сопутствующих рудных элементов гидрохимическая

На этом основании можно сделать вывод о необходимости применения второго метода на детальной стадии интерпретации выявленных гидрохимических аномалий.

Итак, впервые апробированный для обработки гидрогеохимической информации метод тренд-анализа оказался вполне приемлемым для неравномерной сети опробования при гидрогеохимических поисках после расчленения гидрохимических полей на отдельные более или менее однородные участки.

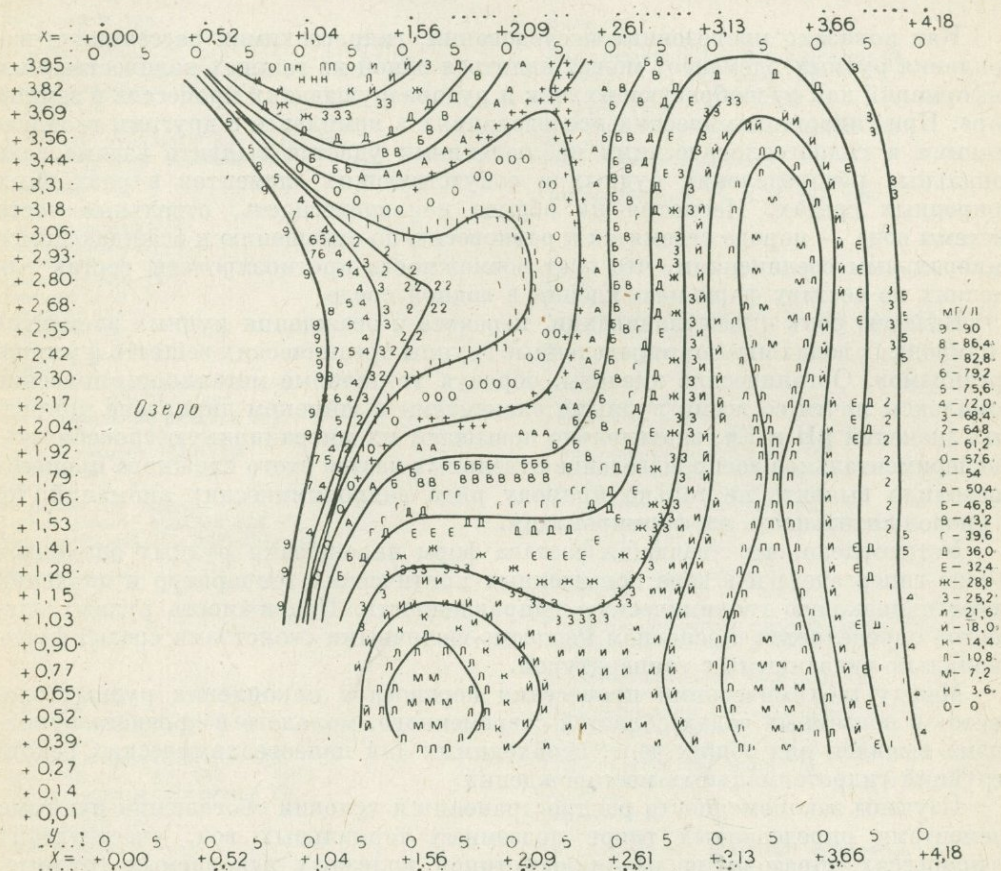


Рис. 68. Карта тренда сульфат-иона в подземных водах медноколчеданного рудного поля. Порядок полинома +5.

Применение этого метода наиболее целесообразно при поисках скрытого слабоокисляющегося оруденения, не сопровождающегося высококонтрастными водными ореолами рудных элементов, резко завышающих поверхность тренда.

Для увеличения точности оконтуривания водных ореолов рассеяния рудных тел и отбраковки их от неперспективных (безрудных) гидрохимических аномалий целесообразно использовать при построении прогнозных карт предлагаемые Н. А. Огильви (1974) и В. К. Паламарчук (1972) весовые функции. В этом случае аномальные значения будут несколько сгладжены и поверхности тренда не подвергнутся сильному искажению. По этой же причине возможные ошибки в выборе порядка полинома и оптимальной сети опробования окажутся минимальными.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Как показали проведенные исследования, гидрогеохимия рассеяния и накопления рудных элементов может являться одной из важных количественных информаций как рудообразующих, так и рудоразрушающих процессов в земной коре. При гидрогеохимических исследованиях в комплексе с другими геологическими и гидрогеологическими наблюдениями удается выявить взаимосвязь зональных распределений рудных и сопутствующих элементов в различных природных средах. Несмотря на общую неравновесность, отдельные части системы вода — порода стремятся к равновесию по отношению к осаждающимся минеральным соединениям, что дает возможность прогнозировать состав последних по составу форм нахождения в водной среде.

Важную роль в выщелачивании, переносе и осаждении рудных элементов в природных водах играют определенные группы органических веществ и микроорганизмов. Органические кислоты, образуя устойчивые металлоорганические комплексы почти со всеми рудными элементами в широком диапазоне природных значений рН и Eh, значительно повышают их миграционную способность. Экспериментальное воспроизведение отдельных частей этого сложного процесса позволило выявить не только природу ряда гидрохимических аномалий, но и продолжительность их формирования.

Установлено, что эволюция состава форм нахождения рудных элементов в зоне гипергенеза и в зоне повышенных критических температур и давлений имеет одинаковую геохимическую направленность. Подвижность рудных элементов определяется в основном кислотно-щелочными свойствами среды, функционально связанными с температурой.

Между геохимическими процессами переноса и накопления рудных элементов в подземных водах областей современного, молодого и древнего вулканизма выявлен ряд общих черт, необходимых для палеогеохимических реконструкций гидротермальных месторождений.

Изучены закономерности распространения и условия обогащения рудными элементами определенных типов подземных термальных вод, участвующих в процессах образования различных типов полезных ископаемых (рудные, нефтяные, соляные, серные).

С помощью машинной техники апробированы и усовершенствованы новые математические приемы выделения, оконтуривания и интерпретации геохимических аномалий, позволяющие повысить производительность и объективность полевой геохимической информации.

На основании палеогидрогеологического анализа истории развития ряда геологических районов даны прогнозы рудоперспективности конкретных глубоко погребенных структур, подтвержденные последующим глубоким бурением.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Авлакогены 156
 Агрессивность 56, 113
 Азотные термы 22, 144, 151, 172
 Азотно-углекислые 22, 143—147, 169, 171
 Азотно-метановые 118, 138
 Азурит 114
 Активность 64, 91
 Активный вулканизм 144—145, 151
 Алгебраический полином 189
 АЛГОЛ-60 189
 Алгоритм 10
 Алунитизация 114
 Альбитизация 154
 Альпийский 147—148
 Алюминий 11, 103, 114
 Аминокислоты 74
 Аммоний 160
 Ангидрит 125
 Андезиты 78
 Анионы 12, 53, 67
 Анионит 8
 Аниогенные элементы 70, 108
 Аномалия 153, 200, 202
 Антиклинальные складки 129
 — структуры 156
 Аппроксимация 188—189
 Аргиллиты 78
 Аридный 59, 113
 Артезианский бассейн 156
 Ассиметричные складки 138
 Ассоциация 92, 154, 168, 183, 184
 Атакамит 114
 Атмосфера 154
- Базальты 127
 Базис эрозии 101, 116, 192
 Барий 114
 Безрудная аномалия 188, 201
 Бериллий 103, 108, 183
 Бескислородная обстановка 99
 Бессульфатность 154
 Биденатные 16
 Видистиллит 89
 Битумы 81
 Бор 12, 119, 173, 185
 Бром 12, 138, 160
 Брошантит 93
- Валентность 9
 Ванадий 151
 Вариационные кривые 188
 Вероятность 175
 Вертикальная зональность 104
 Взвеси 7
 Висмут 12, 51, 108, 151
 Внутренняя зона 128, 129, 131, 133
 Водонапорные системы 156
 Водоносный горизонт 189
 Водообмен 126, 128, 133, 191
 Водный ореол 185, 187, 196, 197
 Водораздельный тип 102
- Водород 154
 Вольфрам 12, 150, 183
 Восстановительная обстановка 16, 69
 Впадина 116, 129, 153, 158
 Вулканическая область 44
 — структура 170
 Вулканогенно-осадочные породы 168
 Вулкан 18, 79, 110
 Высокмолекулярные 91
 Выходное устройство 189
 Выщелачивание 86, 113, 185, 188
- Газы 158
 Газовая оболочка 154
 Газожидкие включения 106, 110, 152, 169, 173
 Галогенные 139
 Галлуазитизация 114
 Галенит 27, 32
 Галлий 114
 Гематитизация 173
 Генезис 96, 133, 155
 Геолого-структурные 156, 157
 Геоморфологические 101, 186
 Гессинклинальные области 166
 Геостатические нагрузки 157
 Геотермические условия 156, 157
 Геохимические барьеры 111, 155, 196
 — ореолы 101, 104
 — ряды 169
 Геохимия ландшафтов 113
 Германий 12, 52, 71, 150
 Гидрогеологические 102, 117, 119, 153, 164, 169
 Гидрогеохимическая зональность 92, 104, 112, 165
 Гидрогеохимический метод 19
 — разрез 132
 Гидрогеохимические критерии 184
 — признаки 184
 Гидрогеотермические аномалии 156
 Гидрогерманат-ион 53
 Гидродинамические 137, 156, 185
 Гидрокарбонатные ионы 114
 Гидрокомплексы 16
 Гидролиз 15, 187
 Гидроокислы 114
 Гидроселенит-ион 57
 Гидростатически закрытые структуры 113
 Гидротермальные 104, 169, 170, 173
 Гидрохимическая аномалия 185, 188, 191, 200
 Гидрохимический фон 188
 Гидрофильные 75
 Гидрофобные 75, 77, 81
 Гипабиссальные 167
 Гипергенные 104, 108, 177
 Гипогенные 18, 27, 57
 Глубинные разломы 139, 155
 Горно-складчатые области 166
 Горстовые 139
 Граниты 115
 Грунтовые воды 43, 78, 103, 113, 187
 Грунтово-трещинные воды 13, 44, 59, 75, 76, 79
 Гуминовые кислоты 74
 Гумусовые вещества 75, 77
- Давление 107, 113, 161
 Двумерная регрессия 188
 Дегезация 170

Депрессия 139, 161
Деструкция 74
Десульфурierende бактерии 161
Дефицит химических элементов 188
Дислокации 156
Дисульфиды 52
Дифференциация 151
Диффузия 194
Донные осадки 161

Железная шляпа 116
Железо 11, 103, 155, 179
Железорудные 152
Жерловые образования 170
Жидкие отходы 175
Жидкая фаза 96, 113

Загрязнение 175
Закон распределения 175
Зона гипергенеза 103, 105, 110
— катагенеза 107
— окисления 103

Изобутиловый спирт 91
Изоконцентрации 192
Изолинии 199
Инверсия 97, 133, 174
Индий 114
Интенсивность 86, 89, 148, 176
Интервал опробования 130, 136
Интерполяция 188, 194
Интерпретация 185
Инфильтрационные воды 117, 138, 167
Информативные признаки 187

Кавернозные 161
Кадмий 11, 21, 35, 71
Кайнозой 167
Каламин 114
Калий 177
Калийные соли 155
Кальций 191
Каолинит 114
Капиллярно-люминесцентный анализ 75
Карбонатизация 154
Карбоксильные группы 74
Карналлит 139
Катионогенные элементы 70
Катионит 8
Квазизастойный режим 137
Кварцевые порфиры 115
Киноварь 150
Кислород 12, 183
Кислотность 114
Кислые смолы 77
Кларковые содержания 132
Классификация 117
Кобальт 11, 103, 108, 151
Коллоиды 7
Коллекторы 155
Компенсационное погружение 155
Комплексообразование 11, 24, 71
Комплексоорганические 159
Компоненты 178—184
Конгломераты 78

Конденсаты 170
Константа диссоциации 15
— равновесия 9
— устойчивости 7, 106
Контрастность аномалий 196, 199
Концентрация 9, 20, 24, 53, 61, 64, 70, 105, 185
Кора выветривания 104, 113, 114, 185
Кордильеры 167
Корреляция 51, 164, 180
Коэффициент активности 8
— конвективной диффузии 194
— корреляции 177, 179, 181
Кратерные воды 170
Кремниевая кислота 52, 114, 170, 177
Кристаллизация 159
Куполовидные структуры 156
Куприт 114

Лагуны 164
Легколетучие 118
Лиганды 73, 91
Лимонная кислота 88
Лимонит 24, 36, 108
Литий 103, 108, 118, 151
Литологические барьеры 113
Литохимические ореолы 103, 107, 186

Магматический очаг 174
Магний тип 126
Макроионы 141
Мантийные растворы 155
Марганец 103, 154
Математическая статистика 175
Месторождения вольфрамовые 183
— газо-конденсатные 133, 137
— золоторудные 177, 178, 187
— калийные 129, 138
— медноколчеданые 59, 108, 179, 187
— нефтяные 133
— окисляющиеся 102
— погребенные 186
— полиметаллические 59, 181, 187
— ртутные 59, 66
— скрытые 186
— стратиформные 152
Металлоиды 118
Металлоносные рассолы 97, 133, 155, 168
Метаморфизация 119
Миграция 14, 64, 65, 173
Микрогаллоиды 132
Микрокомпоненты 133
Микроорганизмы 78
Микроэлементы 118, 137, 140, 142
Минерализация 20, 23, 59, 70, 78, 79, 82, 102, 125, 143, 164, 165
Минералого-геохимическая 155
Минералы 27, 61, 62
Мирабилит 93
Множественная корреляция 183
Мобильные зоны 139
Молибденовые штокверки 115
Монтмориллонит 114
Морфология 165
Мышьак 12, 51, 65, 103, 114, 118, 173, 183

Надвиги 119, 167
Надрудные 102
Надсолевые воды 120, 121
Накапливающиеся элементы 170
Нейтральные битумы 75
Неогеновые бассейны 118

- Неорганические формы 15
 Несульфидные месторождения 187
 Неотектонический 168
 Нефтегазоносные 118
 Нефтепоисковые 128
 Низинные болота 116
 Новообразования 170
- Обеление 113
 Область питания 79, 194
 — сноса 166
 Объекты опробования 189
 Однородность 188
 Окатанность зерен 155
 Окисляемость 181
 Окислительно-восстановительный потенциал 18, 139
 Околорудная зона 185, 187
 Оконтуривание 185, 189, 194
 Опрокинутые складки 119
 Органические вещества 44, 52, 73, 74—91, 173, — кислоты 88, 116, 202
 Ореолообразование 177
 Ореольные воды 14, 67, 75, 93, 104, 181
 Оруденение 56, 176, 184
 Осадочно-вулканогенные 119
 Осаждение 188
 Отбраковка 185
 Отрицательные аномалии 188
 Очаги разгрузки 78, 79, 114
- Палеогеогеологические 152, 153, 159, 165
 Палеогеохимические 148, 155
 Палеогидротермы 104
 Палеогеновые 118
 Палеогеосфера 159
 Палеоочаги 152
 Парагенезис 196
 Параметры 174, 176, 189
 Перепады давления 174
 Перерастворение 113
 Периклинальные замыкания 186
 Периферическая зона 183, 187
 Перспективная аномалия 185
 Пирит 18
 Пирофосфатные ионы 16
 Пластовое давление 157
 Платформенные впадины 119, 167
 Плотность тепловых потоков 132
 Поверхностные потоки 187
 Погребенные 186, 191
 Поднадвиговые структуры 168
 Подсолевые воды 120, 121—124
 Поисквые критерии 186
 Поисквые признаки 175, 184, 186
 Покров 104
 Полезные ископаемые 202
 Полиденатные 16
 Полином 189—201
 Полиядерные 8
 Положительные аномалии 188
 Полуоткрытые структуры 153
 Поперечная зональность 112
 Порядок полинома 191—201
 Потенциал ионизации 12, 35
 Предгорные прогибы 162
 Прогнозирование 175
 Программирование 175
 Продольная гидрогеохимическая зональность 115
 Проницаемость 113
 Протяженность водных ореолов 133
 Процессы диагенетические 155
- Разбавление 188
 Разложение воды 159
 Разубоживание 113
 Рассолы 22, 126, 133, 137—139, 142, 156—167—168
 Родник 115
- Рудные провинции 189
 — поля 189
 — элементы 5, 7, 8, 100, 108, 175, 177
 Рудовмещающие структуры 155
 Рудообразующие процессы 174
 Рудоперспективные аномалии 89, 187
 Ручная интерполяция 188
 Ряды зональности 174
- Сарматский водоносный горизонт 128
 Сбросы 119, 175
 Свинец 8, 11, 13—14, 21, 27—34, 42, 71, 93, 105, 106, 165, 179
 Свободная энергия реакции 11
 Сгущение морской воды 155
 Седиментационные бассейны 119, 161
 — воды 117, 155
 Селен 12, 56—61, 71, 103, 159
 Селевовая кислота 57
 Серебро 11, 105, 149
 Серная кислота 65
 Сернистые газы 150
 Сернокислотное разложение 28, 52
 Серные месторождения 119
 Сероводородно-углекислые 169
 Сеть опробования 201
 Сигма 188
 Силикатные породы 35, 67, 86
 Сингенетичность 165
 Система вода — порода 155, 174
 Скарнированные породы 25
 Скибы 166, 167
 Скрытое оруденение 184, 186, 189, 194
 Слабоокисляющиеся 65, 66, 201
 Слабоминерализованные 22, 33, 79
 Смитсонит 36, 114
 Сокоцит 24
 Солевые ореолы 102, 113, 200
 Соленосные молассы 129
 — отложения 118
 Солеродный бассейн 155, 167
 Солянокислые 49, 68
 Соосаждение 56
 Сорбция 25, 39, 187
 Сорбционно-солевой метод 176
 Спектрофотометрия 7
 Среднеаномальное содержание 28
 Среднеквадратичное отклонение 178—182, 184
 Стадии окисления 37
 Статистическая модель 185
 — обработка 176
 Статистический расчет 188
 Стронций 97, 121, 128, 130, 159
 Структурно-ловушки 159, 167, 186
 Ступенчатое комплексобразование 71
 Субмеридиональные разломы 126
 Субширотные разломы 126
 Сульфатные 25, 28, 32, 33, 35, 38, 44, 57, 64, 65, 79, 92, 108
 Сульфидные 12—14, 35, 37—43, 52, 92, 100, 108, 132, 170, 183
 Сурьма 51, 106, 107, 159
 Сфалерит 18
- Тантал 124, 125
 Твердая фаза 95, 113
 Тектонические барьеры 119
 — нарушения 78, 132, 167
 Теллур 159
 Температура 21, 24, 46, 78—82, 86, 99, 101, 106, 139, 148, 150—152
 Термальные воды 78—79, 110, 139, 144, 148, 152, 171—174
 Термодинамические условия 117, 161
 Термометаморфизация 155

Терригенные 125
Тiosульфатные 35, 46, 49
Тонкодисперсные 102
Травертины 168
Трапсовая магма 126
Тренд-анализ 188, 201
Трендовые поверхности 188, 189, 196
Трещинные воды 50, 78, 79, 112
Трещинно-жильные воды 48, 75—77, 100, 101
Труднолетучие 149
Труднорастворимые 13, 25, 93, 107, 113, 150
Турмалиновые жилы 52
Туфы 78—79, 105, 112, 156
Тяжелые металлы 14, 50, 170

Углеродородные 22, 72, 118, 119, 132, 160
Углекислота 15, 21, 33, 93, 139, 154
Углекислые воды 22, 47, 107, 129, 139, 142, 146,
147, 168
Уксусная кислота 86, 87—89, 91
Ультранисные 61, 67, 98, 144, 170
Ультрафильтрация 7
Универсальные критерии 174
Упруго-водонапорный 156
Уравнения 9, 10
Уровень значимости 51
Устойчивость 12, 15, 49, 102, 106, 108, 173
Усыхающий бассейн 155

Факторы 28, 60, 101, 168, 188
Фелафосит 114
Фенолы 74
Ферримолибдит 61, 63
Физико-химические свойства 125
— условия 46
Фильтрация 196
Флейшерит 56
Флексуры 129
Флишевые 129, 166
Флуктуация 194
Флуоресцентный метод 57
Флюоритовые 118
Фоновые воды 90, 187
— содержания 13, 20, 21, 59, 188
— участки 185
Формация 138
Формирование 18, 52—60, 72, 73, 105, 129, 139,
167, 175
Формула 8, 177
Формы миграции 7, 24, 27, 29, 32, 33, 40, 44, 45,
50, 51, 97
— нахождения 7, 54, 58, 68, 94, 157
— переноса 108
Фосфор 159
Фтор 12, 103, 105, 118, 173, 183
Фульвокислоты 73, 74, 90, 94
Фумарольные 98, 99, 170, 171
Фундамент 120, 126, 129, 139, 153
Функция 176, 177, 189, 194, 200

Хлоридные 29, 42, 43, 79, 129, 132, 133, 137—139,
142—144, 150
Хризокolla 14, 114
Хроматография 75
Цезий 6, 103, 105, 108, 118—121, 125, 128, 139, 149
Цезиты 156
Церуссит 27, 36, 114

Четырехвалентная форма 29
Чувствительность методики 57

Шарьяжи 119
Штокверковые месторождения 67
Штольня 114

Щелочные воды 11, 13, 16, 59, 67, 88, 144
Щелочноземельные 114

Эвапориты 155
Эволюция 92, 155, 174, 202
Экзогенные ореолы 101, 168
Экранированные 128, 133, 142, 186
Эксталяция 44, 159, 170
Экспериментальные исследования 9, 33, 74, 86
Экспрессная оценка 3
Экстракция 75, 83, 90
Экстремальные содержания 126, 164
Экструзивные образования 79
Электролиз 7
Электролиты-коагуляторы 50
Электростатический 114
Электрофорез 74
Элементы-индикаторы 51, 70, 105, 187, 188
— спутники 177
Элювиально-делювиальные 62, 79
Эндогенные ореолы 35, 101, 104—106, 113, 151
Эпигенетический 103, 154, 155
Эпиplatformенные впадины 157, 161
Эродированные 188
Эрозионный срез 101, 113
Эффективность поисков 188, 189
Эффузивные породы 12, 14, 139

Ювенильные воды 117

Халькантит 93
Халькозин 12, 86, 87, 89, 90
Халькопирит 150
Халькофильные элементы 35
Хелаты 83
Хемосорбция 113
Химическое средство 56
Химические элементы 11, 104, 194

Яблочная кислота 91
Ярозитизация 94

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Аверьев В. В. О природе углекислых мышьяковистых вод и их рудообразующей деятельности. — В кн.: Вопросы формирования и распространения минеральных вод в СССР. М., 1960, с. 87—103.

Алексеев В. В., Эленбоген А. М. О методике выделения комплексных гидрогеохимических аномалий. — В кн.: Применение гидрогеохимического метода при поисках рудных месторождений. М., 1974, с. 110—114.

Бадалов С. Т. Геохимическая классификация элементов. — «Зап. Узб. отд. все-союзн. минерал. об-ва», 1973, вып. 26, с. 157—161.

Балашов Л. С., Павленко Г. К., Флинн А. С. Особенности геохимии редкометалльных вод Терско-Суиженского района Восточного Предкавказья. — «Месторождения промышленных термальных и минеральных вод». М., 1974, вып. 84, с. 26—37.

Баранова Н. Н., Барсуков В. Л. О карбонатной форме переноса свинца гидротермальными растворами. — «Геохимия», 1965, № 9, с. 1093—1100.

Барсуков В. Л., Лаверов Н. П., Пэк А. А. Факторы зональности гидротермальных месторождений континентальных вулканических депрессий. — В кн.: Прогнозирование скрытого оруденения на основе зональности гидротермальных месторождений. М., 1972, с. 21—24.

Барсуков В. Л., Суцевская Т. М. Об эволюции состава гидротермальных растворов в процессе образования оловорудных месторождений. — «Геохимия», 1973, № 4, с. 491—503.

Басков Е. А., Домарев В. С., Рундквист Д. В. О значении палеогеологических реконструкций при металлогенических исследованиях. — «Сов. геология», 1973, № 10, с. 154—158.

Бартон П. Б., Скипнер Б. Д. Устойчивость сульфидных минералов. — В кн.: Геохимия гидротермальных рудных месторождений. М., 1970, с. 211—286.

Барнс Г. Л., Чаманский Г. К. Растворимость и перенос рудных минералов. — В кн.: Геохимия гидротермальных рудных месторождений. М., 1970, с. 286—325.

Барнс Х. Л., Эллис А. Дж. Ионизация в водных растворах. — В кн.: Геохимия гидротермальных рудных месторождений. М., 1970, с. 532—542.

Башарина Л. А. Вулканические газы на различных стадиях активности вулкана. — «Труды лаб. вулканологии», 1961, вып. 19, с. 69—79.

Беляевский Н. А. Земная кора в пределах территории СССР. М., «Недра», 1974, 280 с.

Беус А. А., Соболев Б. П. О галоидном переносе элементов в эндогенных процессах. — В кн.: Экспериментальные исследования в области глубинных процессов. М., 1962, с. 67—76.

Быкова Е. Л., Голева Г. А. Изучение микрокомпонентного состава и органических веществ минеральных вод Прикарпатья. — В кн.: Междунар. геол. конгресс. XXIII сессия. М., 1968, с. 127—132.

Быкова Е. Л., Голева Г. А., Воробьева И. Н. Распространение и формы миграции меди в подземных водах. — «Геохимия», 1968, № 5, с. 586—594.

Бойко Т. Ф. Металлоносность поверхностных вод и рассолов. М., «Наука», 1969, 119 с.

Бондаренко Г. П. Об устойчивых растворимых комплексных соединениях меди с гуминовыми и фульвокислотами в различных средах. — «Геохимия», 1972, № 8, с. 1012—1023.

Боровицкий В. П., Шемякин В. Н. Растворимость золота из руд Кура-нахских месторождений Алдана. — «Зап. ЛГИ», 1965, т. 48, вып. 2, с. 69—76.

Бродский А. А. Основы гидрогеохимического метода поисков сульфидных месторождений. М., «Недра», 1964, 258 с.

Брусиловский С. А. О миграционных формах элементов в природных водах. — «Гидрохимические мат-лы», 1963, т. 35, с. 3—16.

Бугельский Ю. Ю. О возможности поисков скрытых рудных тел гидрогеохимическим методом в районах с различными климатическими условиями. — В кн.: Вопр. изучения и методы поисков скрытого оруденения. М., Госгеолтехиздат, 1963, с. 370—377.

Валяшко М. Г., Борисенко В. И., Волкова Н. Н. Экспериментальное изучение взаимодействия хлоркальциевых рассолов с сульфатными солями галогенных отложений. — «Геохимия», 1973, № 8, с. 1220—1228.

Формирование химического состава поровых растворов соленосных глин Стебнинского месторождения калийных солей. В кн.: Геология и полезные ископаемые соленосных толщ. Киев, 1974, с. 183—190. Авт.: М. Г. Валяшко, В. И. Борисенко, Л. З. Садыков, Н. Н. Волкова.

Вартанян Г. С. Об одной форме глубокого стока подземных вод. — «Докл. АН СССР», 1974, т. 214, № 6, с. 1414—1416.

Венглинский Г. И. К вопросу о динамике подземных вод Воыно-Подольской плиты. — «Геология і геохімія горючих копалин», 1974, вып. 36, с. 92—99.

Вернадский В. И. Очерки геохимии. Избр. соч., т. 1. М., Изд-во АН СССР, 1934, 261 с.

Виноградов А. П. Химическая эволюция земли. М., Изд-во АН СССР, 1959, 44 с.

Виноградов А. П. Введение в геохимию океана. М., «Наука», 1967, 213 с.

Виноградов В. И. О миграции молибдена в зоне гипергенеза. — «Геохимия», 1957, № 2, с. 120—126.

Вистелиус А. Б. Основные типы математических решений задач современной геологии. — «Разведка и охрана недр», 1964, № 6, с. 18—25.

Ведеполь К. Х. Геохимический обзор распределения цинка. — В кн.: Проблемы геохимии. М., 1965, с. 204—210.

Витовская И. В. Распределение микроэлементов в метаморфических породах и минералах Акчагыла и Кызыл-Эспе. М., 1960, 87 с. (Труды ИГЭМ. Вып. 49).

Власов Г. М., Василевский М. М. Гидротермальноизмененные породы Центральной Камчатки, их рудоносность и закономерность пространственного размещения. М., «Недра» 1964, 220 с.

Воротников Б. А. Водные потоки рассеяния сульфидного оруденения Алтая и их поисковое значение. М., «Недра», 1974, 182 с.

Вострокнутов Г. А. Применение методов нормирования при интерпретации данных гидрогеохимических поисков сульфидных месторождений (на примере Среднего Урала). — В кн.: Применение гидрогеохимического метода при поисках рудных м-ний. М., 1974, с. 26—38.

Гавриленко Е. С., Дерпгольц В. Ф. Глубинная гидросфера Земли. Киев, «Наукова думка», 1971, 272 с.

Гавришин А. И. Гидрогеохимические исследования с применением математической статистики и ЭВМ. М., «Недра», 1974, 144 с.

Галицын М. С. К геохимической истории стронция в подземных водах платформенных артезианских бассейнов. — В кн.: Вопр. геохимии. М., 1973, с. 94—103.

Гаранин А. В. Применение дискриминантных функций для геохимической классификации геологических сходных объектов. — В кн.: Математические методы в геологии. М., 1968, с. 43—48.

Гаррелс Р. Минеральные равновесия. М., Изд-во иностр. лит., 1962, 306 с.

Гаррелс Р., Крайст Ч. Растворы, минералы, равновесия. М., «Мир», 1968, 367 с.

Гаррелс Р., Маккензи Ф. Эволюция осадочных пород. М., «Мир», 1974, 269 с.

Геохимия ландшафтов и поиски полезных ископаемых на Южном Урале. М., Изд-во МГУ, 1961, 180 с. Авт.: М. А. Глазовская, А. А. Макунина, И. А. Павленко и др.

Германов А. И. К вопросу о роли подземных вод в процессах гидротермального рудообразования. — Зап. Всесоюз. мин. об-ва», 2 серия, 1947, ч. 75, вып. 4, с. 341—344.

Германов А. И., Пантелеев В. М., Швец В. М. Генетические связи органического вещества и микрокомпонентов подземных вод. М., «Недра» 1975, 134 с.

Гидрогеохимический и сорбционно-солевой методы поисков рудных месторождений в предгорных и горных районах Узбекской ССР. М., Изд-во ун-та Дружбы народов им. Патриса Лумумбы, 1966, 416 с. Авт.: С. П. Албул, В. Г. Гарьковец, Г. Г. Спиров и др.

Гидрохимический метод поисков рудных месторождений. М., Госгеолтехиздат, 1962, 267 с. Авт.: Е. Е. Белякова, А. А. Резников, Л. Е. Крамаренко и др.

Голев Б. Т. О возможном присутствии соленосных отложений в Кросненской зоне Карпат. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1961, № 7, с. 105—109.

Голева Р. А. Гидрогеологические особенности формирования серных месторождений Предкарпатья. — «Сов. геология», 1962, № 2, с. 88—99.

Голева Г. А. Гидрогеохимические поиски скрытого оруденения, М., «Недра», 1968, 292 с.

Голева Г. А. Эволюция форм миграции элементов-индикаторов рудных месторождений и ее влияние на зональность литохимических ореолов. — В кн.: Научные основы геохимических методов поисков м-ний полезных ископаемых и оценки потенциальной рудоносности магматического и метаморфического комплексов докембрия. Апатиты. М., 1972, с. 228—236.

Голева Г. А. Закономерности распространения рудных компонентов в термальных водах вулканических областей. — «Бюлл. МОИП», 1973, т. 18 (2), с. 124—130.

Голева Г. А., Огильви Л. А., Семендяева Л. В. Методические рекомендации по математическим методам интерпретации. М., 1970, 65 с. (ВСЕГИНГЕО).

Голубев В. С. О модели гидротермального магматогенного оруденения. — «Докл. АН СССР», 1975, т. 224, № 3, с. 726—728.

Голубев В. С., Шарапов В. Н. Динамика эндогенного рудообразования. М., «Недра», 1974, 279 с.

Горжевский Д. И., Козеренко В. Н. О происхождении стратиформных свинцово-цинковых месторождений. — «Сов. геология», 1971, № 7, с. 31—46.

Григорян С. В. Геохимические методы при поисках эндогенных рудных месторождений. М., 1974, 214 с. (ИМГРЭ АН СССР).

Гудзь В. И., Эленбоген А. М. Расчет форм миграции химических элементов в подземных водах. — В кн.: Современные методы исследования в гидрогеологии и инженерной геологии. М., 1970, с. 58—65.

Гуржий Д. В. Литологические особенности и условия седиментации галогенных образований Предкарпатского и Закарпатского прогибов. — В кн.: Геология и полезные ископаемые соленосных толщ. Киев, 1974, с. 86—90.

Доленко Г. Н. К вопросу о закономерностях распространения солянокупольных структур в нефтегазоносных провинциях. — В кн.: Геология и полезные ископаемые соленосных толщ. Киев, 1974, с. 14—25.

Дроздова Т. В., Емельянова М. П. Внутрикмплексные соединения с гуминовыми кислотами. — «Докл. АН СССР», 1960, № 3, 131, с. 651—654.

Дубинина В. Н., Корнилович И. А. К минералогии цинковых окисленных руд полиметаллических месторождений Восточного Забайкалья. — Труды Минер. музея АН СССР», 1962, вып. 3, с. 43—61.

Дубов Р. И. К теории распределения концентраций в диффузионных геохимических ореолах. — В кн.: Геохимия рудных месторождений. М., 1964, с. 114—131.

Еремеев А. Н. Принципы методики глубинных поисков погребенных месторождений. — В кн.: Глубинные поиски рудных месторождений. М., 1963, с. 61—84.

Жариков В. А. О динамической теории метасоматоза. — «Геология рудных месторождений», 1971, № 5, с. 113—117.

Жуков А. С. Германий. Геохимия и генетические типы месторождений редких элементов. — В кн.: Геохимия редких элементов. Т. 1. М., 1964, с. 531—556.

Зайцев И. К., Толстихин Н. И. Закономерности распространения и формирования минеральных подземных вод. М., «Недра», 1972, 280 с.

Зеленов К. К. Подводные и наземные гидротермальные процессы и их роль в осадочном рудообразовании. — «Труды Лаб. вулканологии АН СССР», 1961, вып. 19, с. 123—134.

Зеленов К. К., Ткаченко Р. И., Никитина М. А. Перераспределение рудообразующих элементов в процессе гидротермальной деятельности вулкана Эбеко (о. Парамушир). — «Труды Геол. ин-та АН СССР», 1965, вып. 141, с. 140—167.

Зотов А. Б. Ярозит в осадках термальных вод о. Кунашир. — В кн.: Минералогия гидротермальных систем Камчатки и Курильских островов. М., 1970, с. 165—187.

Иванов В. В., Кононов В. И., Сугробов В. М. Основные закономерности формирования гидротерм областей современного вулканизма. — В кн.: Межд. геол. конгресс. XXIII сессия. М., 1968, с. 20—27.

Иванов В. В. Кадмий. Геохимия и генетические типы месторождений редких элементов. — В кн.: Геохимия редких элементов. Т. 1. М., 1964, с. 403—442.

Каковский И. А. К теории гидрометаллургии благородных металлов. — «Изв. АН СССР», 1957, № 7, с. 58—64.

Канцель А. В., Лернер А. Я. Проблема использования вероятностно-статистических характеристик руд для классификации и прогнозирования рудных месторождений. — В кн.: Математические методы в геологии. М., 1968, с. 76—80.

Каравайко Г. И., Кузнецов С. И., Голомзин А. И. Роль микроорганизмов в выщелачивании металлов из руд. М., «Наука», 1972, 248 с.

Квятковский Е. М., Кирюхин В. А. Комплексное детальное изучение

вторичных лито- и гидрохимических ореолов рассеяния в пределах замкнутых микробассейнов. Л., 1967, с. 45—67. (Об-во НТОгорное).

Квятковский Е. М., Нюппенен Т. И. Принципы геохимической классификации элементов. — «Зап. ЛГИ», 1969, т. 56. Вып. 2, с. 15—25.

Китык В. И., Петриченко О. И. Соленосные образования Украины, связанные с ними полезные ископаемые и перспективы использования их в народном хозяйстве. — В кн.: Геология и полезные ископаемые соленосных толщ. Киев, 1974, с. 5—14.

Киселева Е. А. Об использовании логического анализа при интерпретации гидрогеохимических данных. — «Изв. вузов», 1970, № 10, с. 88—92.

Киссин И. Г., Пахомов С. И. Об основных направлениях метаморфизации подземных вод под влиянием высоких температур (по экспериментальным данным). — «Изв. АН СССР», 1970, № 2, с. 74—89.

Клодий В. В., Кудельский А. В. Гидрогеология горных стран, смежных прогибов и впадин. Киев, «Наукова думка», 1972, 201 с.

Колонин Г. Р., Птицын А. Б. Термодинамический анализ условий гидротермального рудообразования. Новосибирск, «Наука», 1974, 103 с.

Колотов Б. А. Информационные меры как основа для создания рациональной методики гидрогеохимических поисков. — «Вопросы гидрогеохимии», 1973, вып. 63, с. 121—131.

Коротков А. И., Павлов А. Н. Гидрохимический метод в геологии и гидрогеологии. Л., «Недра», 1972, 182 с.

Комарь Н. П. Основы качественного анализа. Ч. 1. Харьков, 1955, 447 с. (Харьковский ун-т).

Коржинский Д. С. Теоретические основы анализа парагенезисов минералов. М., «Наука», 1973, 288 с.

Котляр В. Н. Основы теории рудообразования. М., «Недра», 1970, 464 с.

Крайнов С. Р. Геохимия редких элементов в подземных водах. М., «Недра», 1973, 296 с.

Красников В. И. Основы рациональной методики поисков рудных месторождений. М., Госгеолтехиздат, 1959, 411 с.

Краускопф К. В. Горные породы как источник металлоносных флюидов. — В кн.: Геохимия гидротермальных рудных месторождений. М., 1970, с. 11—39.

Кременецкий А. А., Лебедева Л. М., Солодов Н. А. Цезиенность вулканогенных образований СССР. — «Геохимия», 1973, № 4, с. 504—515.

Куликова М. Ф. К геохимии кадия в зоне окисления некоторых свинцово-цинковых месторождений Средней Азии. — «Геохимия», 1966, № 3, с. 323—331.

Латимер В. М. Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах. М., Изд-во иностр. лит., 1954, 400 с.

Лебедев Л. М. Современные рудообразующие гидротермы. М., «Недра», 1975, 261 с.

Левицкий О. Д., Смирнов В. И. Использование гипогенной зональности при поисках скрытых рудных тел гидротермального происхождения. — В кн.: Вопросы изучения и методы поисков скрытого оруднения. М., 1963, с. 273—285.

Летников Ф. А., Кащева Т. В., Минцис А. М. О метастабильном состоянии воды и водных растворов после нагрева при высоких температурах и давлениях. — «Докл. АН СССР», 1972, № 4, т. 206, с. 964—966.

Лисицын А. К. Гидрогеохимия рудообразования. М., «Недра», 1975, 248 с.

Листова Л. П., Бондаренко Г. П. Растворение сульфидов свинца, цинка и меди в окислительных условиях. М., «Наука», 1969, 179 с.

Лялько В. И. Методы расчета тепло- и массопереноса в земной коре. Киев, «Наукова думка», 1974, 130 с.

Макаренко Ф. А., Сергиенко С. И. Тепловой поток на нефтяных, газовых и газоконденсатных месторождениях континентов. — «Докл. АН СССР», 1974, т. 214, № 4, с. 173—175.

Малеев Е. Ф. О вулканизме Предкарпатья и влиянии его на формирование месторождений полезных ископаемых соленосных молассов. — В кн.: Геология и полезные ископаемые соленосных толщ. Киев, 1974, с. 209—214.

Манская С. М., Дроздова Т. В. Геохимия органического вещества. М., «Наука», 1964, 312 с.

Маракушев А. А. Кислотно-щелочные свойства минералов и петрохимические расчеты. — «Вестн. МГУ», 1973, № 5, с. 3—25.

Маракушев А. А., Безмен Н. И., Сорокин В. И. Миграционная способность металлов и образование рудных ореолов. — «Геология рудных месторождений», 1971, № 2, с. 3—29.

Медь, висмут, серебро, свинец и цинк в водах зоны гипергенеза. — «Геохимия»,

1972, № 2, с. 197—204. Авт.: В. Н. Наумов, Д. Н. Пачаджанов, Т. И. Буриченко и др.

Мелькановицкая С. Г., Швец В. М. Об органических миграционных формах элементов в подземных водах и методах их изучения. — В кн.: Применение гидрогеохимического метода при поисках рудных месторождений. М., 1974, с. 55—69.

Мерлич Б. В., Спитковская С. М. Глубинные разломы, неогеновый магматизм и оруденение Закарпатья. — В кн.: Проблемы тектоники и магматизма глубинных разломов. Т. 2. Львов, 1974, с. 169—173.

Методическое руководство по гидрогеохимическому методу поисков рудных месторождений. М., «Недра», 1973, 182 с. Авт.: П. А. Удодов, С. Л. Шварцев, В. М. Матуевич и др.

Миллер А. Д., Фишер Э. И., Фишер В. Л. Экспериментальные исследования характера взаимодействия природных органических кислот с золотом. — «Сов. геология», 1974, № 7, с. 142—146.

Михайлов А. С. Геохимия молибдена в окислительной зоне. — «Геохимия», 1964, № 11, с. 1171—1181.

Муликовская Е. П., Толстихин О. Н. О содержании германия в воде некоторых источников Камчатки. — «Геохимия», 1958, № 4, с. 392—395.

Набоко С. И. Гидротермальный метаморфизм в вулканических областях. М., Изд-во АН СССР, 1963, 172 с. «Труды Лаб. вулканологии». Вып. 24.

Набоко С. И., Чеглецова Е. А. Горизонтальная металлогеническая и метасоматическая зональность в области разгрузки глубинных гидротермальных растворов. — В кн.: Вулканизм, гидротермальный процесс и рудообразование. М., 1974, с. 231—246.

Науменко В. В. Закономерности размещения и формирования эндогенного оруденения Советских Карпат. Киев, «Наукова думка», 1974, 189 с.

Наумов В. Б., Хакимов А. Х., Ходаковский И. Л. Растворимость углекислоты в концентрированных хлоридных растворах при высоких температурах. — «Геохимия», 1974, № 1, с. 45—55.

Овчинников А. М. Гидрогеохимия. М., «Недра», 1970, 200 с.

Овчинников Л. Н. Рудообразующая роль трансмагматических растворов. — «Мат-лы ИМГРЭ. Научн. собр.», 1961, вып. 5, с. 3—5.

Овчинников Л. Н., Григорян С. В., Баранов Э. Н. Зональность первичных геохимических ореолов гидротермальных м-ний и их поисковое значение. — «Геология и разведка», 1973, № 10, с. 76—88.

Огильви Н. А. Физические и геологические поля в гидрогеологии. М., «Наука», 1974, 160 с.

Озерова Н. А., Добровольская М. Г., Дудыгина А. С. К вопросу об условиях формирования ртутно-колчеданной залежи вулкана Менделеева. — В кн.: Вулканизм и глубины земли. М., 1971, с. 317—325.

О химических формах золота в морской воде. — «Докл. АН СССР. Сер. геол.», 1965, т. 162, № 4—6, с. 915—917. Авт.: Б. Н. Пещевецкий, Г. Н. Аношин, А. М. Эренбург и др.

Павлов Д. И. Экзогенные хлоридные воды и эндогенное рудообразование. М., «Недра», 1974, 101 с.

Паламарчук В. К. Опыт разделения аномалий методом тренда. — В кн.: Геология и геофизика. № 4. Новосибирск, 1972, с. 86—92.

Пантелеев В. М., Нечаева Т. П., Беляева З. Н. Влияние органических кислот на растворимость сульфидных минералов меди, свинца, цинка. — В кн.: Современные методы исслед. в гидрогеол. и инж. геол. М., 1970, с. 75—77.

Перельман А. И. Геохимия элементов в зоне гипергенеза. М., «Недра», 1972, 288 с.

Перельман И. А. Геохимия ландшафта. М., «Высшая школа», 1975, 342 с.

Петриченко О. И. Включения в минералах как источник информации об условиях солеобразования. — В кн.: Геология и полезные ископаемые соленосных толщ. Киев: 1974, с. 70—73.

Пиннекер Е. В. Проблемы региональной гидрогеологии (закономерности распространения и формирования подземных вод). Новосибирск, «Наука», 1975, 260 с.

Питьева К. Е. Основы региональной геохимии подземных вод. М., Изд-во МГУ, 1969, 213 с.

Поляков В. А., Воробьева И. Н. О влиянии некоторых физико-химических факторов на сорбцию микроколичеств меди и цинка осадком гидрата окиси железа. — В кн.: Вопр. геохимии подземных вод. М., 1962, с. 156—159.

Посохов Е. В. Общая гидрогеохимия. М., «Недра», 1975, 207 с.

Попов В. В. Генезис колчеданно-полиметаллических месторождений на рудном Алтае и геологические основы их поисков. — «Сов. геология», 1973, № 11, с. 32—49.

- Поспелов Г. Л. Парадоксы, геолого-физическая сущность и механизмы метасоматоза. Новосибирск, «Наука», 1973, 354 с.
- Пэк А. А., Пересунько Д. И., Крашин И. И. Разломы и течение гидротермальных растворов. — «Геология рудных м-ний», 1972, № 4, с. 68—80.
- Рамм Д. В. Постановка задач аппроксимации зависимостей по экспериментальным данным и приложение к математическим задачам геологии, в частности к гидрогеохимическим методам разведки. — «Применение мат. методов при гидрогеол. и инж.-геол. исслед.», 1968, вып. 6, с. 11—36.
- Разин Л. В., Рожков И. С. К геохимии золота в коре выветривания и биосфере провинции многолетней мерзлоты на Алданском щите. — «Труды Якутского филиала СО АН СССР. Геол. сер.», 1963, вып. 16, с. 5—23.
- Разенкова Н. И., Самойлова Ю. С. Ртуть в зоне окисления. М., «Недра», 1975, 73 с.
- Разложение минералов органическими кислотами. — В кн.: Экспериментальные исследования по разложению минералов органическими кислотами. М., 1968, с. 18—65. Авт.: И. И. Гинзбург, Р. Н. Яшина, И. А. Матвеева и др.
- Росляков Н. А. Зоны окисления сульфидных месторождений Западного Алтая. Новосибирск, «Наука», 1970, 178 с.
- Резников А. А., Муликовская Е. П., Соколов И. Ю. Методы анализа природных вод. М., Недра, 1970, 488 с.
- Рафальский Р. П. Гидротермальные равновесия и процессы минералообразования. М., Атомиздат, 1973, 288 с.
- Реддер Э. Флюидные включения как реликты рудообразующих флюидов. — В кн.: Геохимия гидротермальных рудных м-ний. М., 1970, с. 428—479.
- Родионов Д. А. Статистические методы разграничения геологических объектов по комплексу признаков. М., «Недра», 1968, 158 с.
- Рожкова Е. В., Серебрякова М. В. Возможная роль сорбции в образовании ореолов рассеяния. — «Сов. геология», 1958, № 4, с. 144—157.
- Ронов А. Б. Общие тенденции в эволюции состава земной коры, океана и атмосферы. — «Геохимия», 1964, № 8, с. 715—743.
- Рыженко Б. Н. Основные закономерности термодинамики процесса электролитической диссоциации в высокотемпературных водных растворах. — «Геохимия», 1974, № 8, с. 1123—1131.
- Рябчиков Д. И., Назаренко И. И. Новое в химии комплексных соединений селена и теллура. — «Успехи химии», 1964, т. 33, вып. 1, с. 12—18.
- Сагет Ю. Е., Несвижская Н. И. Изучение форм нахождения элементов во вторичных ореолах рассеяния. 1974, 45 с. («Обзор ВИЭМС. Сер. 111»).
- Сауков А. А., Айдицьян Н. Х., Озерова Н. А. Очерки геохимии ртути. М., «Наука», 1972, с. 336.
- Сафронов Н. И. Основы геохимических методов поисков. Л., «Недра», 1974, 216 с.
- Свешников Г. Б. Электрохимические процессы на сульфидных месторождениях. Л., 1967, 159 с. (ЛГУ).
- Семенов А. Д., Залетов В. Г., Семенова И. М. Спектры ЭПР и характеристика связи металл — лиганд комплексов Cu (II) с некоторыми аминокислотами. — «Термическая и экспериментальная химия», 1969, № 3, с. 48—61.
- Сидельникова В. Д. Некоторые вопросы водной миграции селена в пустынях. — В кн.: Очерки геохимии эндогенных и гипергенных процессов. М., 1966, с. 246—250.
- Сидоренко А. В. Осадочная геология докембрия и ее значение для познания допалеозойской истории Земли. — «Сов. геология», 1975, № 2, с. 3—16.
- Сильниченко В. Г. Комплексные соединения меди, серебра и таллия с тиосульфатом. — «Учен. зап. Моск. обл. пед. ин-та им. Н. К. Крупской», 1959, т. 84, с. 39—48.
- Синдеева Н. Д. Селен. — В кн.: Геохимия редких элементов. Т. 1. М., 1964, с. 557—585.
- Смирнов С. И. О физико-химических условиях и механизме образования некоторых гипергенных минералов. — «Геохимия», 1964, № 6, с. 549—563.
- Смирнов С. И. Введение в изучение геохимической истории подземных вод седиментационных бассейнов. М., «Недра», 1974, 263 с.
- Смирнов В. И. О металлогении океана. — «Геология рудных м-ний», 1975, № 4, с. 3—13.
- Смирнов С. С. Зона окисления сульфидных месторождений. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1955, 335 с.

- С о в а н с к и й В. И. Некоторые замечания по вопросам галогенеза. — В кн.: Геология и полезные ископаемые соленосных толщ. Киев, 1974, с. 66—70.
- С о л о м и н Г. А., Л о б ч е н к о Е. Е. Изучение адсорбционных свойств глинистых минералов. — «Гидрохимические мат-лы», 1968, т. 8, 10.
- С о л о м и н Г. А. К расчету миграционных форм тяжелых металлов в подземных водах. — В кн.: Вопросы гидрогеохимии. М., 1973, с. 104—120.
- С т р а х о в Н. М. Об эксталяциях на срединно-океанических хребтах как источнике рудных элементов в океанических осадках. — «Литология и полезные ископаемые», 1974, № 3, с. 20—37.
- С т р о е н и е и вертикальная зональность первичных ореолов Балейского золоторудного поля. — «Геохимия», 1965, № 8, с. 1024—1037. Авт.: В. В. Поликарпочкин, Н. А. Китаев, В. Н. Сарапулова и др.
- С у щ е в с к а я Т. М. Об интерпретации данных химического анализа жидкой фазы включений в минералах. — «Геохимия», 1976, № 1, с. 115—119.
- Т у г а р и н о в А. И. Общая геохимия. М., Атомиздат, 1973, 287 с.
- Т и м о ф е е в П. П., Ш е р б а к о в А. В. Проблемы гидрогеохимии литогенеза. — «Литология и полезные ископаемые», 1972, № 2, с. 32—43.
- У а й т Д. Э. Месторождения ртути и цветных металлов, связанные с термальными минеральными источниками. — В кн.: Геохимия гидротермальных рудных месторождений. М., 1970, с. 479—529.
- У т р о б и н В. Н. Положение и роль галогенных формаций среди моласс Предкавказского прогиба. — В кн.: Геология и полезные ископаемые соленосных толщ. Киев, 1974, с. 77—86.
- Ф е д о р ч у к В. П. Околорудные изменения ртутно-сурьмяных месторождений. М., «Недра», 1969, 264 с.
- Ф и в е г М. Н. Вулканизм и соленакопление. — В кн.: Геология и полезные ископаемые соленосных толщ. Киев, 1974, с. 47—52.
- Ф е р с м а н А. Е. Избр. труды. Т. 3. М., Изд-во АН СССР, 1955. 798 с.
- Х е л г е с о н Г. Комплексообразование в гидротермальных растворах. М., «Мир», 1967, 183 с.
- Х е м л и Дж. Исследование растворимости сульфида свинца и ее связь с отложениями руд. — В кн.: Экспериментальные исследования в области петрографии и рудообразования. М., 1954, с. 490—518.
- Х и т а р о в Н. И. Хлориды натрия и кальция как возможный источник кислых сред в глубинных условиях. — «Докл. АН СССР», 1954, т. 44, № 3, с. 519—523.
- Х и т а р о в Н. И. Проблемы развития учения об эндогенных рудных месторождениях. — «Сов. геология», 1973, № 9, с. 3—11.
- Х о д а к о в с к и й И. Л., Ж о г и н а В. В., Р ы ж е н к о Б. Н. О константах диссоциации сероводородной кислоты при повышенных температурах. — «Геохимия», 1965, № 7, с. 827—833.
- Х о д а к о в с к и й И. А., Р ы ж е н к о Б. Н., Н а у м о в Г. Б. Термодинамика водных растворов электролитов при повышенных температурах. — «Геохимия», 1968, № 2, с. 1486—1503.
- Х о к с Х. Е., У э б б Дж. С. Геохимические методы поисков минеральных месторождений. М., «Мир», 1964, 486 с.
- Ч и т а е в а Н. А. Распределение селена и теллура в зоне окисления медноколчеданных месторождений Южного Урала. — «Геохимия», 1965, № 9, 1140—1153.
- Ч и т а е в а Н. А., Г о л е в а Г. А. Особенности геохимии цинка в зоне гипергенеза рудных месторождений и вероятные формы его переноса в подземных водах. — «Сов. геология», 1972, № 1, с. 73—89.
- Ч у х р о в Ф. В. О рудообразовании из вадозных растворов. — «Геология рудных месторождений», 1974, № 3, с. 3—14.
- И н т р у з и и, гидротермальные метасоматические образования и медно-молибденовое оруденение. М., «Наука», 1975, 229 с. Авт.: Ф. К. Шигулин, В. И. Рехарский, А. А. Робинская и др.
- Ш в а р ц е в С. Л. Гидрогеохимические поиски скрытого оруденения в районах с развитием многолетнемерзлых пород. — «Сов. геология», 1971, № 11, с. 67—75.
- Щ е р б а к о в А. В. Геохимия термальных вод. М., «Наука», 1968, 232 с.
- Щ е р б и н а В. В. Основы геохимии. М., «Недра», 1972, 295 с.
- Э л л и с А. Дж. Химия некоторых исследованных геотермальных систем. — В кн.: Геохимия гидротермальных рудных м-ний. М., 1970, с. 389—428.
- Bjerrum J., Schwarzenbach G., Sillen Z. Stability constants of metal-ion complexes, with solubility products of inorganic substances. — «Inorganic Ligands, Chem Soc., Part II. London, 1958, Spec. publ., 7.

- Bremner I. M. Metallo-organic complexes in soil. — «Nature», 1946, v. 158, p. 790—805.
- Ellis A. J., Tooms J. S., Webb J. S., Bickness J. V. Application of solution experiments in geochemical prospecting. — Trans. Inst. of Mining and Metallurgy, 1967, B 76, p. 25—39.
- Freise F. W. The transportation of gold by organic underground solutions. — «Econ. Geol.», 1931, v. 26, n. 4, p. 125—146.
- Krauskopf K. B. Übersicht über moderne Ansichten zur phisikalischen Chemie erzbildener Lösungen. — «Naturwissenschaften», 1961, n. 12, p. 441—445.
- Le Peintre C. Valence du selenium dans les eaux minerales de la Roche—Posay. — «Comp. Rend. Seanc., l'Acad. Sci.», 1963, n. 2, p. 121—130.
- Nair V. K., Nancollas Q. H. Thermodynamics of ion association. Magnesium and zinc sulphates. Part IV. — «J. Chem. Soc.», 1958, p. 3706—3710.
- Nakamura H., Maeda K. Thermal waters and hydrothermal activites in Arima hot springs area, Hyogo Prefecture (Japan). — «Japan Geol. Surv. Bull.», 1961, n. 12, p. 489—497.
- Nielsen R. F., Brown D. J. The potential of a proposed standart from a copper and the activity of copper sulfate. — «J. Amer. Chem. Soc.», 1927, v. 49, n. 10, p. 2423—2426.
- Pedersen K. J. The acid dissociation of the hydrated cupric ion. Danske Videnskab., Selskab., Mat., Fys., Med., 1943, v. 20, n. 7, p. 1—25.
- Perrin D. D. The hydrolisis of copper (II) ion. — «J. Chem. Soc.», 1960, p. 3189—3196.
- Perrin D. D. The hydrolisis of metall ions. Part III. Zinc. — «J. Chem. Soc.», 1962, p. 4500—4502.
- Pitzer K. G. The heats of ionisation of water, ammonium hydroxide carbonic, phosphoric and sulfuric acids, the variations of ionisations constans with temperature and the entropy. Change with ionisation. — «J. Amer. Chem. Soc.», 1937, v. 59, p. 2365—2371.
- Pentcheva E. N. Studies on the migration properties of alkaline trace elements in the «water—rock» system. — «Comp. rend. de l'Academie bulgare des Sci.», 1971, v. 24, n. 9, p. 1235—1238.
- Pentcheva E. N. Etudes experimentales sur la determination des conditions optimales du passage du gallium et du germanium des roches et des mineraux en milieu aqueux. — Idem., 1971, v. 24, n. 8, p. 1081—1084.
- Sato M. Oxidation of sulfide ore bodies, II. — «Econ. Geol.», 1960, v. 55, n. 6, p. 1212—1231.
- Scaife J. F. The solubility of malachite. — «Canad. J. Chem.», 1957, v. 35, n. 11, p. 1332—1340.
- Sillen L. G., Martell A. E. Stability constants of metall-ion complexes. — «Chem. Soc.», London, 1964, p. 250.
- Stoffers P., Kühn R. Geochemische und petrographische Untersuchungen an Evaporit—Bohrkernen aus dem Roten Meer. Kali und Steinsalz. — «Verlag Glückauf», Bd. 6, Heft 8. Essen, 1974, S. 290—299.
- Stoffers P., Kühn R. Red sea evaporites: a petrographic and geochemical study. — «Initial reports of deep sea drilling project». Washington, 1974, v. XXIII, p. 821—847.
- Swidziński H. Naturalne ekshalacje dwutlenku wegla w Karpatach Polskich. — «Roczn. Pol. Tow. Geol. Kraków, 1965, v. XXXV, z. 4, p. 417—429.
- Tooms J. S., Webb J. S. Geochemical prospecting investigations in the Northern Rhodesian Copperbelt. — «Econ. Geol.», 1961, v. 56, n. 5, p. 815—846.
- White D. E., Anderson E. T., Grubbs D. K. Geothermal brine well, mile-deep drill hole may tap ore-bearing magmatic. Water and rocks undergoing metamorphism. — «Science», 1963, v. 139, p. 919—922.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие		3
Глава	I. Краткая характеристика применявшихся методов анализа подземных вод	5
Глава	II. Геохимические закономерности распространения и формы миграции рудных элементов в подземных водах	7
	Общие сведения о формах нахождения рудных элементов в подземных водах и способах их определения	7
	Геохимия рудных элементов в подземных водах	12
	Медь	12
	Цинк	17
	Свинец	27
	Кадмий	35
	Ртуть	42
	Золото	46
	Германий	52
	Селен	56
	Молибден	61
	Мышьяк	65
Глава	III. Роль органических веществ в процессах выщелачивания и переноса рудообразующих элементов в подземных водах	73
	Состав органических веществ подземных вод	75
	Характер связи рудообразующих элементов с водорастворимыми органическими веществами	83
	Влияние органических кислот на разложение рудных минералов в различных гидрохимических средах	86
Глава	IV. Эволюция состава форм нахождения рудных элементов в системе вода — порода	92
	Зона гипергенных процессов	92
	Зона гидротермальных процессов	96
Глава	V. Природа зонального распределения рудных элементов в геохимических ореолах рудных месторождений	101
	Факторы формирования зональности современных водных ореолов рассеяния рудных месторождений	101
	Основные показатели зональности вторичных ореолов рассеяния рудных месторождений	103
	Сопоставление зональности геохимических ореолов	104
	О пространственной и генетической связи между гидрогеохимическими и литохимическими ореолами	112
Глава	VI. Региональные закономерности распространения и накопления рудных элементов в подземных водах	117
	Углеродородные рассолы платформенных впадин и прогибов	119
	Азотно-метановые рассолы калиеносных образований	138
	Углекислые термальные воды складчатых областей	139
	Гидротермальные системы областей активного вулканизма	142

Глава VII. Палеогидрогеологические особенности развития рудовмещающих структур	152
Основные принципы палеогидрогеологического анализа истории развития рудовмещающих структур	152
Структуры платформенных впадин и прогибов	157
Структуры горно-складчатых областей молодого вулканизма	166
Гидротермальные системы областей активного вулканизма	169
Поисковое значение геохимической зональности гидрогеологических структур	174
Глава VIII. Методы интерпретации и пространственного отображения закономерностей распределения рудных элементов в подземных водах	175
Анализ корреляционных связей рудных элементов в подземных водах	177
Золоторудные месторождения	177
Медноколчеданные месторождения	179
Полиметаллические месторождения	181
Молибденовые месторождения	183
Вольфрамовые месторождения	183
Основные поисковые гидрогеохимические критерии и признаки скрытого оруденения	184
Оконтуривание и интерпретация гидрохимических аномалий	185
Заключение	202
Предметный указатель	203
Список литературы	207

ИБ № 8007

Галина Александровна Голева

ГИДРОГЕОХИМИЯ РУДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Редактор издательства Г. Ф. Неманова
 Переплет художника В. В. Евдокимова
 Технический редактор Л. Г. Лаврентьева
 Корректор Э. А. Ляхова

Сдано в набор 22/VI 1976 г. Подписано в печать 17/I 1977 г. Т-00519. Формат 70 × 100¹/₁₆.
 Бумага № 2. Печ. л. 13,5. Усл. п. л. 17,41. Уч.-изд. л. 17,21. Тираж 2100 экз.
 Заказ № 1085/5416—2. Цена 2 р. 77 к.

Издательство «Недра», 103633, Москва, К-12, Третьяковский проезд, 1/19.
 Ленинградская типография № 6 Союзполиграфпрома при Государственном комитете Совета Министров СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли.
 186006, Ленинград, Московский пр., 91
 Отпечатано на ЛКФ «Аэрогеология», 3. 125

2 р. 77 к.

2075

НЕДРА