

Л. В. Антропова

**Формы
нахождения
элементов
в ореолах
рассеяния
рудных
месторождений**

НЕДРА

В. Антропова

Формы
нахождения
элементов
в ореолах
рассеяния
рудных
месторождений

1327



ЛЕНИНГРАД
«НЕДРА»
ЛЕНИНГРАДСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
1975



Антропова Л. В. Формы нахождения элементов в ореолах рассеяния рудных месторождений. Л., «Недра», 1975. 144 с. (М-во геологии СССР. Всесоюз. науч.-исслед. ин-т методики и техники разведки).

Работа посвящена изучению форм нахождения свинца, молибдена, меди и никеля в ореолах рассеяния рудных месторождений. Рассматриваются методы выделения и характеристика основных групп форм нахождения элементов, которые характерны для ореолов рассеяния: воднорастворимые, в капиллярной влаге, сорбированные, связанные с гидроокислами железа и марганца, группы минеральных форм (окислы, сульфаты, карбонаты, самородное состояние, сульфиды и др.), а также в виде изоморфных примесей в силикатах и в составе металлоорганических соединений в почвах. Приводятся рациональные схемы выделения форм нахождения элементов. Описываются закономерности распределения форм нахождения элементов в ореолах рассеяния рудных месторождений. Использование форм нахождения элементов рассматривается как метод изучения геологических процессов и как метод поисков рудных месторождений.

Книга рассчитана на геологов и геохимиков, занимающихся поисками и разведкой рудных месторождений и изучением геологических и геохимических процессов.

Табл. 24, ил. 27, список лит. 110 назв.

Научный редактор *Ю. С. Рысс*

Лидия Вячеславовна Антропова

**Формы нахождения элементов
в ореолах рассеяния
рудных месторождений**

Редактор издательства **В. И. Невельштейн**

Техн. редактор **Н. П. Старостина**

Корректор **В. Н. Михалевич**

Сдано в набор 16/1 1975 г.

Подписано к печати 11/V 1975 г.

М-31581.

Формат 60×90^{1/16}.

Бумага тип. № 2.

Печ. л. 9+1 вкл. Усл. л. 9,5.

Уч.-изд. л. 10.

Заказ № 29/994.

Тираж 1000 экз.

Цена 1 руб.

Издательство «Недра». Ленинградское отделение.

193171, Ленинград, С-171, ул. Фарфоровская, 12.

Ленинградская картографическая фабрика объединения «Аэрогеология»

А 20804—355
043(01)—75

© Всесоюзный научно-исследовательский институт методики и техники разведки (ВИТР), 1975

Предисловие

Особенности геохимических процессов находят отражение в вещественных преобразованиях, формах закрепления и миграции химических элементов. Закономерности в распределении форм нахождения элементов позволяют характеризовать условия их перемещения и взаимодействия с окружающей средой. Практическое использование названных закономерностей может служить новым критерием поисков месторождений полезных ископаемых.

Настоящая работа посвящена изучению форм нахождения элементов в ореолах рассеяния рудных месторождений. В ней излагаются принципы методик и их использование для выделения форм нахождения микроколичеств химических элементов, закономерности их поведения в ореолах рудных месторождений, способы практического использования форм нахождения элементов для глубинных поисков руд с поверхности земли и в околоскважинном пространстве, а также для исследования генетических стадий рудообразующих процессов.

Работа выполнена во Всесоюзном научно-исследовательском институте методики и техники разведки (ВИТР) под руководством автора и при непосредственном его участии.

Автор глубоко признателен докторам геол.-минер. наук Н. И. Сафронову и В. В. Поликарпочкину, кандидатам геол.-минер. наук А. Д. Миллеру и Б. Ф. Куликову за содействие в постановке работ и ценные советы при ее выполнении, сотруднику ВИТР Р. Р. Зиверту за постоянную поддержку проводимых исследований, многим сотрудникам геологических партий и экспедиций Центрально-Казахстанского геологического управления и Северо-Западного территориального геологического управления, оказавшим всемерную помощь при проведении исследовательских работ и внедрении их результатов в геологоразведочное производство; сотрудникам ВИТР А. З. Шуралевой, М. В. Недригайловой и А. Б. Каминской, принимавшим непосредственное участие в лабораторных и полевых исследованиях.

Особую благодарность автор приносит директору Института земной коры Ленинградского университета проф. В. И. Лебеву, проявившему интерес к теоретическим и практическим результатам исследований и оказавшему большое влияние на представления автора.

Введение

Современные поиски и разведка полезных ископаемых ведутся многими способами. Среди них значительную роль играют геохимические методы, основанные на использовании ореолов рассеяния химических элементов во вмещающих месторождения породах, а также в водах, атмосферном воздухе, растительных и животных организмах. Идея практического использования ореолов рассеяния элементов принадлежит Н. И. Сафронову [79, 80]. Начиная с 1929 г. им совместно с группой сотрудников Центрального научно-исследовательского геологоразведочного института было обследовано несколько месторождений на Рудном Алтае, Дальнем Востоке, в Центральном Казахстане и в других районах. Выполненные исследования показали реальность обнаружения рудных месторождений (полиметаллических и др.) по ореолам рассеяния меди, свинца и других элементов.

Теоретическая основа геохимических методов была заложена В. И. Вернадским, В. М. Гольдшмидтом, А. Е. Ферсманом, С. С. Смирновым, А. П. Солововым и другими советскими и зарубежными геохимиками, которые обосновали и развили представления об истории существования химических элементов в земной коре, охарактеризовали наиболее общие процессы, протекающие в разных термодинамических условиях и создали учение о миграции химических элементов, приводящей к их рассеянию или концентрации в месторождения полезных ископаемых. Особенности распределения элементов вокруг месторождений послужили исходным пунктом для создания геохимических методов поисков и разведки полезных ископаемых. К настоящему времени эти методы нашли широкое применение в СССР, США, Канаде, Западной и Южной Африке, Австралии, Японии, странах Азии и т. д. Практически указанные методы используются в большинстве стран.

В зависимости от геологических, геоморфологических и других условий, а также в зависимости от типов исследуемых месторождений эффективность методов оказалась разной. В связи с этим основной проблемой, которая возникла на пути дальнейшего развития и использования геохимических методов, явилось установление связи обнаруживаемых ореолов с искомыми месторождениями и поисков способов перехода от ореола к самому месторождению.

Решение этой проблемы привело к необходимости глубокого изучения особенностей и структуры ореолов, а также их природы. Одно из направлений исследований заключалось в использовании широкой гаммы элементов при изучении каждого типа месторождений. Установленная при этом зональность в распространении разных элементов позволила более точно увязывать ореолы с месторождениями, а также судить по набору элементов дальнего и ближнего рассеяния о расстоянии от мест взятия проб до оруденения [5, 6, 30, 37, 61, 62, 64, 106 и др.].

Использование групп элементов и зональности их распространения явилось значительным шагом в повышении эффективности геохимических методов. Однако сложность взаимоотношений элементов в результате разнообразия и многостадийности наложенных процессов создает существенные трудности на пути решения поставленной проблемы. Характеристика набора элементов и распределение их обычно оказываются недостаточными, чтобы расшифровать последовательность геохимических событий и выделить из них те процессы и связанные с ними ореолы рассеяния, которые приурочены к той или иной стадии минерализации. Одним из показателей совершающихся или совершившихся процессов наряду с характеристикой комплекса элементов и их количественных отношений является состояние или форма нахождения элементов, т. е. присутствие элементов в составе разных минералов, а также в виде ионов, сорбированных частиц и т. д. Формы нахождения элементов значительно глубже отражают сущность геохимических явлений, чем валовое их содержание.

Можно думать, что группы форм нахождения в ореолах одного происхождения будут отличаться от набора форм в ореолах другого генезиса. Следовательно, характеристика форм нахождения элементов в ореолах рассеяния может позволить с большей точностью судить о связи ореолов рассеяния с участками той или иной стадии минерализации. Одновременно можно предполагать, что разные формы нахождения будут возникать на разных расстояниях от рудного объекта и, следовательно, для их распределения будет характерна своя зональность. Указанная зональность, так же как зональность элементов, может послужить критерием оценки расстояний от места отбора проб до оруденения. Точность такой оценки с учетом многих форм элементов, несомненно, должна быть выше, чем оценка только по спектру элементов. Использование форм нахождения элементов позволяет надеяться на увеличение дальности и глубинности обнаружения месторождений, поскольку на большом расстоянии от руд по какой-либо форме, выделенной из валовой концентрации элемента в пробе, может отмечаться аномалия, соответствующая определенному геохимическому процессу, в то время как по валовому содержанию наблюдается распределение усредненных значений концентрации элементов, отвечающих сумме нескольких процессов.

В настоящей работе изложены результаты изучения форм на-

хождения некоторых элементов в ореолах рассеяния рудных месторождений и показаны возможности использования этих форм для поисков и разведки полезных ископаемых. В качестве исследуемых элементов были избраны свинец, молибден, медь и никель. Эти элементы являются типичными элементами полиметаллических, свинцово-цинковых, свинцовых, редкометальных (молибденовых) и медно-молибденовых, медных, медно-никелевых, колчеданных месторождений. Для них характерно образование ореолов рассеяния в коренных породах и рыхлых отложениях. Изучая формы нахождения этих элементов в ореолах рассеяния разных типов месторождений, можно получить представительные данные для суждения о закономерностях распределения форм нахождения рудных элементов в пространстве вокруг месторождений. Устанавливаемые для них закономерности будут в определенной мере общими и для других рудных элементов.

Изученность форм нахождения элементов в горных породах

Основоположники геохимии В. И. Вернадский, А. Е. Ферсман и другие указывали на различие форм нахождения элементов в геологических образованиях. В многочисленных статьях и монографиях можно встретить разные точки зрения о самом понятии форм нахождения элементов, их классификации, способах выделения и т. д.

Термин «формы нахождения» был введен В. И. Вернадским в 1921 г. В своих «Очерках геохимии» [23] он писал: «В результате миграций в земной коре создаются большие системы разнообразных химических равновесий ... Мы можем отличить в истории химических элементов земной коры несколько разных групп систем равновесия, могущих их удерживать неопределенное время... Эти группы систем равновесия более или менее независимы, и химический элемент, включенный в них, подчинен в каждой группе весьма разным физико-химическим законностям ... Я буду называть эти разные группы систем равновесия разными формами нахождения элементов ... каждая из них отличается особым состоянием атомных систем». В качестве форм нахождения элементов в земной коре В. И. Вернадский указал следующие:

- 1) молекулы и их соединения в минералах, горных породах, жидкостях и газообразных земных массах;
- 2) элементы в живых организмах;
- 3) элементы в кремнеалюминиевых магмах;
- 4) рассеянное (микрোকосмическое) состояние химических элементов.

Сопоставляя определение форм нахождения элементов и сами выделенные формы, можно видеть, что В. И. Вернадский рассматривает их как группы систем равновесия атомов, не выделяя форм нахождения каждого элемента в отдельности.

Дальнейшие работы многих исследователей были направлены на изучение форм нахождения элементов в различных физико-химических системах.

А. А. Сауков [77] выделяет формы нахождения элементов в состоянии концентрации и рассеяния с последующим их подразделением для различных фаз. В состоянии концентрации формы нахождения элементов в твердых фазах — это минералы соответствующих

компонентов; в жидких — вода и растворенные в ней соединения различных элементов; в газообразных — важнейшие компоненты газовых смесей. В состоянии рассеяния формы нахождения элементов в твердых фазах — изоморфные смеси, сорбированное состояние элементов, элементы, растворенные в водах, пропитывающих горные породы и минералы.

Н. И. Сафронов [81] разделяет формы нахождения элементов в атмосфере на две группы: минеральную и безминеральную. К последней он относит: 1) растворы в горных породах (в твердой и жидкой фазах); 2) растворы во внутрикристаллических жидких и газообразных включениях; 3) сорбированное состояние элементов в минеральном поглощенном комплексе; 4) растворы в подземных и поверхностных водах литосферы, 5) рассеяние элементов в почвенном и атмосферном воздухе; 6) рассеяние элементов в растительном и животном мире.

Ряд исследователей характеризует формы нахождения отдельных элементов в горных породах. Так, Л. В. Таусон [86] предполагает для рудных элементов в гранитоидах следующие формы нахождения: 1) изоморфная примесь в пороодообразующих и акцессорных минералах; 2) атмосферное и молекулярное рассеяние элементов, возникающее в результате разрушения изоморфных смесей, а также форм сорбционного захвата («межблочная» форма); 3) микроскопические и субмикроскопические выделения собственных рудных минералов простого состава.

Дж. Нейерберг [60] указывает, что уран предположительно встречается в шести формах нахождения: 1) образует урановые минералы; 2) замещает небольшое количество катионов в пороодообразующих минералах или располагается в дефектах минеральных структур; 3) удерживается в состоянии катионного обмена; 4) адсорбируется на поверхности кристаллов, на поверхностях кристаллографических разрывов и на поверхностях неправильных трещин внутри кристаллов; 5) находится растворенным в жидких включениях, содержится внутри пороодообразующих минералов; 6) находится растворенным в межзерновой жидкости.

Г. Х. Эфендиевым и А. С. Гейдаровым [105] выделяются три формы нахождения молибдена в горных породах: 1) сульфидная; 2) силикатная (молибден в силикатных минералах); 3) соединения шестивалентного молибдена.

В этом плане можно перечислить еще ряд работ (В. И. Герасимовский [29], Г. В. Хетагуров [93] и другие), в которых в тех или иных сочетаниях отмечаются вышеуказанные формы нахождения отдельных элементов или их групп в различных геологических образованиях.

Многие исследования посвящены теоретическому или экспериментальному обоснованию форм нахождения микроколичеств элементов. Большинство авторов склоняется к тому, что элементы, фиксируемые в малых количествах, или образуют собственные минералы, или входят в другие минералы в виде примесей [106 и др.].

Под последним понимается эндокриптное вхождение [89], изоморфное замещение [23, 32, 51, 89, 92 и др.], эпитаксические сростания [92], нахождение минералов в виде коллоидно-дисперсных частиц [22, 100], в составе газовой-жидких включений [42 и др.], в атомарном и молекулярном рассеянии [23, 81, 86 и др.] и т. д. В. В. Щербиной [102] и Т. В. Дроздовой [39] выделен особый класс форм нахождения элементов в виде металлоорганических природных соединений.

Некоторые из названных форм нахождения элементов явились предметом дискуссии. Наиболее значительные споры вызвало представление В. И. Вернадского о микрокосмическом рассеянии элементов В. В. Щербина и В. С. Неаполитанская [103] считают атомарное состояние рассеянных элементов в минералах умозрительным и неверным: «Рассеянные элементы, как выяснилось из работ современных кристаллохимиков, могут находиться либо в виде изоморфных гетеровалентных примесей (ниобий в рутиле, скандий в вольфрамите), либо в виде интерстициальных включений в дефектах или дислокациях кристаллической решетки, либо в сорбированном состоянии, либо в концентрированных растворах в виде газовой-жидких включений в кристаллах» К. А. Власов [24] указывает, что размер зерен минералов редкометалльных элементов и других может быть настолько мал, что их невозможно обнаружить при помощи современных микроскопов и «теоретически возможен такой случай, когда редкие и рассеянные элементы вообще не достигают концентрации, необходимой для образования их собственных известных сейчас минералов, и остаются в форме тех соединений, в которых они отжимались в процессе выделения породообразующих минералов. Эти соединения, по-видимому, находятся в рассеянном, молекулярном состоянии, а в сущности эти молекулы представляют собой также минералы». Те же соображения приведены А. А. Сауковым [77]: «В ряде случаев есть основания предполагать, что элементы рассеяния находятся в форме самостоятельных минералов, но размеры их исчезающе малы и существующими прямыми оптическими методами мы их обнаружить пока не можем». В. А. Франк-Каменецкий [92] пишет, что «микрокосмические смеси В. И. Вернадского, не поддающиеся пока точному исследованию, вероятно, могут относиться к различным типам твердых растворов».

Другая же группа исследователей (Н. И. Сафронов [81], Л. В. Таусон [86], И. Е. Старик [85] и другие) на основании теоретических и экспериментальных данных утверждает, что рассеянные элементы находятся не только в виде минералов, изоморфного вхождения, сорбированного состояния, газовой-жидких включений, но и в виде атомов и молекул.

Фактом появления окраски в кристаллах поваренной соли после облучения электронами доказывалось существование натрия в виде атомов (считается, что при облучении осуществляется переход ионов натрия в атомы [100]). Р. Б. Бэррером [20] и другими при-

менялись электрические методы измерения коэффициентов и теплот диффузии, инфракрасная спектроскопия, математический расчет и т. п. С помощью этих методов было установлено, что диффузия происходит в виде атомов, молекул и ионов.

Приведенные экспериментальные и теоретические обоснования сторонников и противников формы микрокосмического рассеяния элементов требуют дальнейших уточнений и пока не позволяют прийти к определенному решению вопроса. В таком же состоянии находятся достоверность и целесообразность выделения ряда других форм нахождения элементов, которые также ждут прямого экспериментального подтверждения (например, «межблочная» форма).

Оценивая в целом формы нахождения элементов, выделяемые разными авторами, можно заметить, что конкретные формы в понимании многих исследователей существенно разнятся. Различными оказываются и те принципы, по которым группируются разные формы друг с другом.

Все перечисленные определения форм нахождения элементов в той или иной мере характеризуют состояние элемента в конкретных условиях. В некоторых из них учитывается влияние окружающей среды и в менее явном виде указывается на равновесное состояние отдельных физико-химических систем, подчеркнутое В. И. Вернадским. Вместе с тем широкая трактовка форм нахождения элементов, данная В. И. Вернадским, приводит к разным толкованиям проблемы. Складывающееся противоречие заставляет думать, что в определении форм нахождения элементов должны быть критерии, с одной стороны, достаточно общие, как это введено В. И. Вернадским, а с другой — более определенные, чтобы однозначно охарактеризовать предмет.

Учитывая сказанное, формы нахождения элементов можно определить как физико-химическое состояние элемента, зависящее от физико-химических условий окружающей среды.

Помимо определения понятия форм и характеристики их классов в опубликованной литературе известно число работ посвящено способам выделения и доказательству существования либо отдельных форм, либо их групп. Относительно элементов, находящихся в концентрированном состоянии в виде собственных минералов, разные авторы единодушно указывают на хорошо разработанные минералогические, рентгеноструктурные, оптические, химические (вещественный анализ) и другие методы исследований. Наибольшие трудности возникают при анализе форм элементов, находящихся в микроколичествах. За последние 10—20 лет способы выделения отдельных форм значительно усовершенствовались. Это позволило доказать существование ряда форм, которые раньше либо предполагались, либо не были известны.

В. А. Франк-Каменецким [92] был разработан высокочувствительный рентгеноструктурный анализ, с помощью которого им установлено изоморфное вхождение в кварц, сульфиды и другие мине-

ралы железа, алюминия, натрия, магния, кальция, германия и иных элементов.

Р. Б. Бэррер [20], используя электрические методы, методы математического расчета и другие, показал, что при диффузии атомов и молекул, имеющих сродство с какими-либо элементами среды, происходят химические реакции с образованием самостоятельных кристаллических соединений, вкрапленных внутри минерала-хозяина или расположенных на гранях зерен.

Применяя методы эманирования, возгонки и микрорадиографии, И. Е. Старик [85] доказал существование минералов свинца и радиоактивных элементов при весьма низкой их концентрации ($10^{-6}\%$). Этими же методами им доказано присутствие радиоактивных катионов в капиллярной влаге.

Н. Д. Синдеева [83], Г. Н. Пшеничный [67] и другие установили в сульфидах при помощи оптических способов теллуриды свинца, хотя ранее считалось, что теллур может быть в сульфидах только изоморфным.

Значительно продвинулось изучение сорбированного состояния элементов благодаря применению ряда новых физико-химических методов исследования. К числу последних относятся электродиализ, способ радиоактивных индикаторов, химическая десорбция. Существенный вклад в разработку этих способов и в характеристику сорбированного состояния отдельных элементов внесла группа Е. В. Рожковой [71—73], И. Н. Антипов-Каратаев, Г. М. Кадер, В. Н. Филиппова [3], Н. И. Разенкова [68] и другие и ряд зарубежных авторов — Х. П. Бем и К. Х. Лизер [108], М. Л. Уайт [110] и другие. Тем не менее определение сорбированных форм нахождения элементов еще требует дальнейших исследований.

Применение микрохимических и физико-химических методов анализа позволило выяснить состав газовой-жидких включений в минералах. В частности, в виде газов установлены CO_2 , H_2S , SO_2 , CH_4 , O_2 , CO и др. В виде растворов обнаружены хлориды натрия и калия, карбонаты магния и кальция, сульфаты, бораты, фториды тяжелых металлов и другие соединения [42, 43 и др]. Те же методы анализа существенно уточнили состав почвенного воздуха и почвенных растворов [25] и позволили установить иод в составе капиллярной влаги силикатных минералов [101].

В качестве методов для установления форм в виде металлоорганических соединений используются хроматография, инфракрасная спектроскопия и ряд других способов исследования [46, 54, 55, 88].

Как видно из краткого обзора методик исследования микроколичеств вещества, в настоящее время имеется довольно обширный материал по способам изучения форм нахождения элементов. Вместе с тем большая часть методик носит частный характер и разработана для узкого круга проб. Отсутствуют универсальные приемы, позволяющие определять полный комплекс форм нахождения элементов в любой пробе.

Особое значение имеет разработка методов выделения форм нахождения микроколичеств элементов в ореолах рассеяния рудных месторождений. Будучи поисковым признаком, ореолы широко используются в поисково-разведочных работах. Обнаружение и исследование ореолов ведется путем определения в отбираемых пробах пород валовых концентраций элементов. Учитывая, что формы нахождения элементов являются показателями состояния атомных систем, включая характеристику концентрации или рассеяния, можно ожидать, что исследование форм в ореолах даст возможность более глубоко, чем только по валовым анализам, изучить их особенности и благодаря этому более определенно судить о природе и месте концентрации рудного материала.

К исследованиям форм нахождения элементов в ореолах рассеяния проявляется за последние годы все больший интерес. Известен ряд работ, в которых авторы останавливаются на отдельных частных вопросах этой проблемы. Н. А. Цыкункова и Н. К. Ульянов [96] выявили в элювиально-делювиальных образованиях некоторых рудных месторождений Центрального Казахстана минеральную форму нахождения ряда металлов и показали приуроченность повышенных концентраций металлов к глинам и гидроокислам железа. Часть металла определена в виде сорбированного состояния. Е. В. Рожкова и М. Б. Серебрякова [72] указывали на роль сорбции в образовании ореолов рассеяния. В ряде работ указывается на присутствие различных форм какого-либо элемента в отдельных минеральных образованиях. Так, М. Л. Уайт [110], изучая формы нахождения цинка в различных фракциях почв, установил, что около половины всего цинка ассоциирует с гидроокислами железа, остальная часть приурочена к глинистой фракции. Х. Е. Хоксом и Д. Уэббом [94] рассматривается возникновение различных форм элементов в остаточных почвах в зависимости от геоморфологических, климатических и других факторов. И. М. Константиновой и В. В. Поликарпочкиным [48] изучалось распределение элементов в органической фракции илов и железистых пленках в потоках рассеяния.

В ряде работ [41, 78 и др.] излагаются результаты исследований форм нахождения элементов в наложенных геохимических ореолах в зоне гипергенеза и приводятся общие сведения о методах их изучения. В гипергенных ореолах рассеяния выделяются следующие формы нахождения элементов: воднорастворимые, обменно-сорбированные, карбонаты и сульфаты, органо-минеральные соединения, гидроокислы и окислы железа, глинистые минералы. В. С. Карпухина и Э. Н. Баранов [45] на большом фактическом материале разнообразными методами исследований изучали формы нахождения элементов индикаторов в эндогенных геохимических ореолах колчеданных месторождений и пришли к заключению о преобладающем распространении минеральных форм рудных элементов, и главным образом в виде сульфидов.

Систематическое исследование форм нахождения рудных эле-

ментов, изучение их распределения в ореолах рассеяния разных месторождений и разработка методик определения главных групп форм нахождения рудных элементов, характерных для ореолов рассеяния, проводились в последние годы ВИТР [7—17]. Результаты многолетних исследований изложены ниже.

В качестве объектов для изучения форм нахождения элементов в ореолах рассеяния рудных месторождений были выбраны свинец, молибден, медь и никель. Известные химические и геохимические особенности перечисленных элементов позволяли надеяться на достаточно полную характеристику форм нахождения многих элементов вообще. Среди факторов, учитывавшихся при выборе намеченных элементов, принимались во внимание следующие:

1) медь, свинец и никель во многих соединениях преимущественно являются катионами, а молибден часто входит в состав анионных групп;

2) для меди характерно большое число минералов, которые возникают в широком диапазоне окислительно-восстановительных и других условий. В отличие от меди свинец и никель образуют ограниченное число минералов и, возможно, имеют более узкие пределы условий возникновения;

3) миграционная способность для всех четырех элементов различна. По известным сведениям наибольшей миграционной способностью обладает медь и наименьшей — свинец;

4) все четыре элемента являются либо основными, либо типичными элементами-спутниками для многих наиболее важных рудных месторождений: медных, медно-никелевых, полиметаллических, золото-сульфидных, редкометальных и т. д. Тем самым результаты исследования могут иметь практическое значение для широкого круга объектов;

5) для каждого из выбранных элементов и указанных месторождений известны солевые и механические ореолы рассеяния, отличающиеся в широком диапазоне размерами, структурой и прочими параметрами.

Перечисленные и другие особенности выбранных элементов позволяли ожидать, что закономерности форм нахождения четырех выбранных элементов будут одновременно общими и для других элементов и вместе с тем с надлежащей полнотой охарактеризуют разнообразие и специфику их форм нахождения в ореолах рудных месторождений.

Методы выделения и особенности основных групп форм нахождения элементов

В соответствии с принятым определением форм нахождения элементов были предприняты попытки выделения тех групп форм свинца, молибдена, меди и никеля, которые являются наиболее распространенными и характерными для горных пород. Исходной предпосылкой для выделения форм нахождения элементов было, с одной стороны, представление о существующих и возможных формах, составляющих основные доли в валовом содержании элементов в пробах, а с другой — наличие имеющихся технических и иных средств, способных обеспечить требуемое выделение. В самом общем виде формы нахождения выбранного элемента разделяются в зависимости от характера связей его с другими элементами. Воздействуя на эти связи различными средствами, можно было рассчитывать на последовательное выделение форм, разрушая сначала слабые, а затем все более и более прочные связи между атомами.

Любая проба горных пород, в которой определяются формы нахождения элементов, представляет собой многофазный и многокомпонентный агрегат. Наше внимание было обращено на изучение жидкой и твердой фаз. Газообразная фаза не исследовалась.

Изучение состояний элементов в жидкой фазе, находящейся внутри твердых фаз, представляет собой сложную проблему. В настоящее время отсутствуют надежные средства определения в указанных условиях состояний элементов. Очень сложен также вопрос о разделении твердой и жидкой фаз, особенно если иметь в виду поведение легкорастворимых соединений и изменение состояний элементов при извлечении жидкой фазы из твердой. С учетом указанных обстоятельств нами в дальнейшем выделяется воднорастворимая форма нахождения элементов, которая представляет собой группу форм, включающую элементы, находящиеся в жидкой фазе, а также в соединениях твердой фазы, растворимых в воде (без детального разделения между отдельными формами).

Особой формой жидкой фазы является капиллярная влага, удерживаемая твердой фазой с разной степенью прочности. На состояние элементов в капиллярной влаге особенно большое влияние оказывает присутствие твердых фаз. В связи с тем, что тепловое воздействие позволяет влиять на некоторую часть капиллярной влаги, нами выделяется соответствующая форма нахождения

элементов в капиллярной влаге. Эта форма фактически соответствует группе форм и характеризует состояние элементов, находящихся у границы твердых фаз внутри жидкой. Сюда же входят элементы, присутствующие в соединениях, растворимых в воде при нагревании.

На границе твердой фазы с жидкой закреплены атомы, ионы или соединения, которые удерживаются силами сорбции. Процессы сорбции весьма разнообразны, благодаря чему и формы нахождения элементов в этой группе весьма многочисленны. Нами выделяется общая группа сорбированных форм с характеристикой количеств изучаемых элементов в сорбированном состоянии.

Количество твердых фаз в разных пробах различно. В общем случае они делятся по минеральным видам. В настоящем исследовании предпринята попытка выделения групп форм по минералам исследуемых элементов. Эти группы форм объединяют несколько минеральных видов, например сульфиды, карбонаты, сульфаты, силикаты, металлоорганические соединения и т. д.

Способы выделения форм нахождения элементов основаны на воздействии на связи интересующего элемента в исследуемом состоянии с другими элементами и их разрушении. Факторы воздействия могут быть разными. Среди них большим разнообразием по характеру и силе воздействия обладают химические средства. Именно поэтому химические реагенты нами использовались как главные для изучения и выделения групп форм нахождения элементов. Вместе с тем термическое (термический, спектральный анализ), электрическое (электролиз), механическое воздействие, а также рентгеновское (рентгеноскопия), электронное (электронная микроскопия) и другие виды излучения были также применены для характеристики и разрушения связей элементов между собой и для выделения некоторых форм нахождения элементов. В настоящем исследовании указанные средства использовались главным образом для проверки и подтверждения форм, обнаруженных химическим путем. Однако при соответствующем техническом оформлении они могут быть применены как основные способы выделения форм нахождения элементов.

Количества свинца, молибдена, никеля и меди в каждой выделенной форме, а также их общее валовое содержание определялись химическим способом [7, 12, 17]. Чувствительность анализов составляла 0,5—1,0 мкг, что соответствовало в зависимости от взятой навески 10^{-4} — $10^{-7}\%$. Погрешность определения равнялась 2—5%.

Воднорастворимые формы нахождения свинца, молибдена, меди и никеля

Под воднорастворимыми формами элементов понимаются такие, которые находятся либо в растворенном состоянии в жидкой фазе, либо в соединениях, растворимых в воде. Нами было принято, что

общее извлечение элементов в таких формах возможно при обработке проб дистиллированной водой в нормальных термодинамических условиях (атмосферное давление, температура 18—20° С). При разработке методики выделения воднорастворимых форм возникает несколько вопросов: длительность обработки, степень дробления проб, сохранение влажности пород и т. д.

Специальных мер для сохранения влажности проб не принималось, поскольку и в естественных условиях влажность пород является переменной величиной и зависит от влагонасыщения пород в соответствующий момент времени.

Необходимая степень дробления проб определялась экспериментально. Для рыхлых пород (глины, суглинки, почвы и т. п.) не проводилось дополнительной дезинтеграции, поскольку размер зерен в этих породах обеспечивает взаимодействие частиц пород с водой. Для коренных пород было установлено, что фракция 0,1—1,0 мм является оптимальной для извлечения воднорастворимых форм.

Время обработки проб также устанавливалось опытным путем. Для оценки влияния растворения минералов свинца был использован англезит, имеющий одно из высоких значений произведения растворимости ($1,6 \cdot 10^{-8}$). Навеска англезита заливалась дистиллированной водой (Т:Ж = 1:50) и выдерживалась в течение 24 ч. Количество извлекаемого свинца составляет единицы микрограммов. После трех вытяжек в растворе свинец не обнаруживается. Это указывает на то, что после снятия некоторого количества растворимого в воде свинца с поверхности англезита дальнейшее его растворение в соответствии с произведением растворимости либо мало, либо происходит за более длительный срок, нежели 24 ч. Результаты по определению растворимости минералов меди в воде (Т:Ж = 1:50) приведены ниже (всего проведено 10 обработок; для каждой оказалось достаточным 15 мин).

	Введено меди, мкг	Получено меди в обработках, мкг			
		1	2	3	
Азурит	900	0,5	0,5	—	—
Малахит	870	0,5	—	0,5	—
Халькантит	980	910	60	9,5	0,5
Халькозин	700	1	0,5	—	—
Борнит	950	0,5	0,5	—	—
Халькопирит	900	0,5	1	—	—
Куприт	720	0,5	—	—	—
Медь металлическая	990	1,5	0,5	—	—

Как видно из этих данных, минералы меди, кроме сульфата меди, в воде не растворились, а переход незначительного количества меди обусловлен существованием ее воднорастворимых форм на поверхности минералов, которые извлекаются за 3—4 обработки. (при последующих обработках медь не обнаружена).

Аналогичным образом, так же как для минералов свинца и меди, было установлено, что дополнительное растворение минера-

лов молибдена и никеля в течение 1 ч, связанное с их произведениями растворимости, не оказывает влияния на определение общей группы воднорастворимых форм этих элементов.

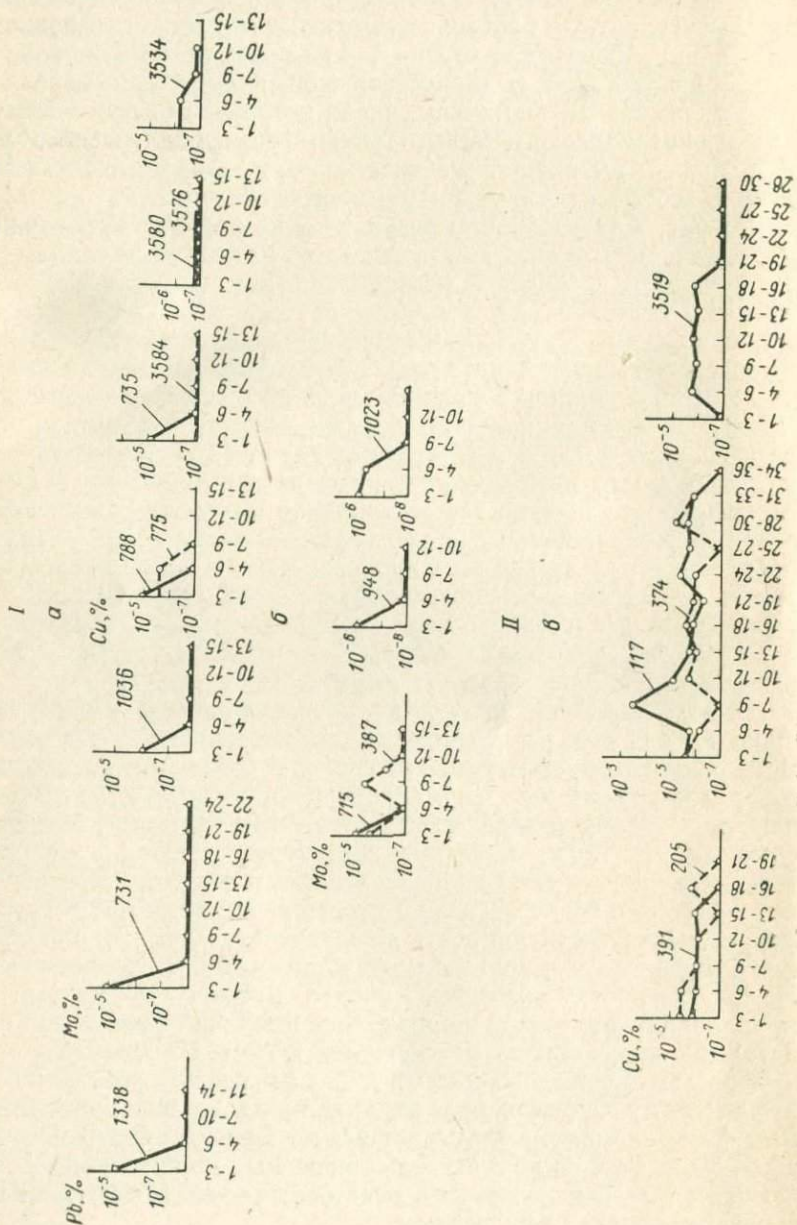
По результатам проведенных исследований практическим приемом выделения воднорастворимой группы форм элементов явились многократные водные вытяжки с длительностью каждой 24 ч для свинца, 15 мин для меди и 1 ч для никеля и молибдена. Количество извлеченной воднорастворимой формы суммировалось по всем проведенным вытяжкам, число которых для соответствующей пробы определялось опытным путем — до отрицательного результата в 2—3 вытяжках. Фактически число обработок для разных проб колебалось от 5—6 до 40 и иногда 80.

На рис. 1 представлены результаты по определению свинца, молибдена и меди в водных вытяжках из разных пород, являющихся типичными по характеру извлечения. Для удобства изображения вытяжки объединялись в группы из трех обработок. Отмечается три типичных варианта извлечения. Наиболее часто воднорастворимые формы выделяются в первые 3—6 вытяжек (первый тип извлечения). К этому типу относятся результаты по извлечению свинца, молибдена и меди из невыветрелых коренных пород, молибдена из суглинков и глин. Аналогичные данные получены при выделении воднорастворимой формы меди из глин. Для второго типа извлечения характерно весьма большое число обработок водой до отрицательной реакции на исследуемый элемент. К этому типу относятся результаты по извлечению из выветрелых коренных пород меди, из рыхлых свинца и меди. В некоторых пробах (1377, 1368, 1023) извлечение свинца обнаруживается только начиная с 5—7 вытяжек и завершается после 10—15. Это третий вариант выделения воднорастворимых форм.

Разный характер извлечения обуславливается рядом причин. Одна из них связана со свойствами элементов. Так, молибден и медь, являясь по сравнению со свинцом более сильными комплексообразователями и хорошо гидратирующимися элементами, выделяются из пород (одинаковой степени выветривания) раньше, чем свинец. Для свинца наиболее характерен переход в водные вытяжки, начиная с четвертой или шестой обработки. Другой причиной является характер связи элементов с субстратом. Так, например, медь из глин водой почти не извлекается, так как она образует очень прочные соединения с минералами глин, входя в их кристаллическую решетку (известен минерал медмонтит — медный монтмориллонит). Молибден же, находясь в жидкой фазе пород в отрицательно заряженных молибдат-ионах, отталкивается от одноименно заряженных глинистых частиц и быстро переходит в водную вытяжку. Существенное влияние на извлечение воднорастворимых форм элементов оказывает также степень разрушения коренных пород. Так, из невыветрелых коренных пород элементы извлекаются за 3—6 вытяжек, из выветрелых — за 10—20 и более, из рыхлых — по типу выветрелых.



На основании выполненных экспериментов выработаны следующие условия выделения воднорастворимых форм в пробах пород: пробы измельчаются на фракцию $+0,5$ мм (рыхлые пробы берутся без дробления) и заливаются дистиллированной водой при ком-



натной температуре (18—20° С) на 24 ч для извлечения воднорастворимых свинца, на 15 мин — меди и на 1 ч — никеля и молибдена. Затем проба фильтруется и вновь заливается водой, а в растворе определяется количество интересующего элемента. Операция вытяжек повторяется до отрицательной реакции на извлекаемый элемент. Количество воднорастворимых форм суммируется по всем вытяжкам и относится к массе исходной навески. Навеска пробы в зависимости от валовой концентрации элемента колеблется от 1 до 100 г.

В табл. 1 приведены результаты определений воднорастворимых форм свинца в некоторых пробах коренных и рыхлых пород. Как видно из приведенных данных, свинец в воднорастворимой форме в разных породах либо отсутствует, либо содержится до $(10 \div 20) \cdot 10^{-6}\%$ и не превышает единиц процента от его валового количества в пробах. Присутствие воднорастворимых форм непосредственно не зависит от исходного содержания свинца. Они обна-

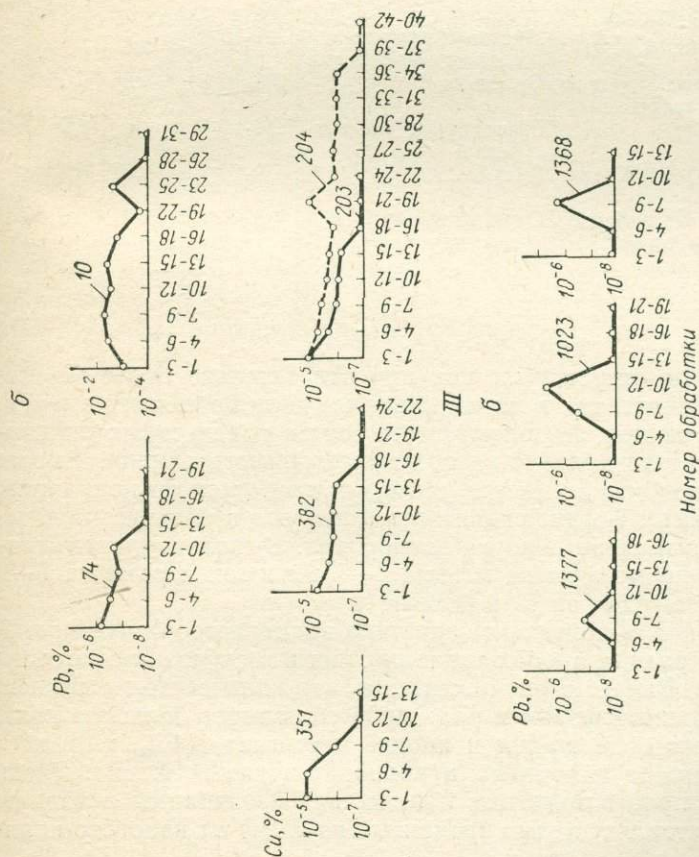


Рис. 1. Свинец, молибден и медь в воднорастворимых формах. I—III — типы извлечения. Породы: а — неветерельные коренные; б — рыхлые; в — вывет. редкие коренные. Пробы: 1338, 731 — граниты; 1036, 788, 775, 391, 305 — гранодиориты; 735, 3584, 117, 374 — порфириты; 3580, 3576 — сланцы; 3534 — углесто-глинистые сланцы; 715, 387 — глины; 948, 1023, 204, 203, 1377, 1023, 388 — сульфиды; 3519 — сланцы; 74 — глины ожелезненные; 10 — гидротермит; 351 — сульфид; 382 — песчано-галечные отложения.

Воднорастворимые формы свинца

Номер пробы	Участок	Порода	Содержание свинца			Кол-во обработок
			в пробе, %	в воднорастворимой форме, 10 ⁻⁶ %	относительное в воднорастворимой форме, %	
10	Острику, Эстония	Гидрогетит	1,4	23 000	1,6	25
74	Мыншукур, Казахстан	Глины ожелезненные	8,8·10 ⁻²	4,6	0,005	12
1351	Каратасское рудное поле, Казахстан	Гранит выветрелый	2,1·10 ⁻²	9	0,04	3
524	То же	Суглинки	7,5·10 ⁻³	2	0,03	3
83	Мыншукур, Казахстан	Гематит	6·10 ⁻³	0	0	6
1395	Каратасское рудное поле, Казахстан	Гранодиорит	4,4·10 ⁻³	0	0	13
1018	То же	Метаморфические сланцы выветрелые	4,1·10 ⁻³	4	0,1	3
503	Каратасское рудное поле, Казахстан	Суглинки	3,3·10 ⁻³	2	0,06	3
1338	То же	Гранодиорит выветрелый	2,4·10 ⁻³	6	0,2	3
506	Мыншукур, Казахстан	Гранит	1,2·10 ⁻³	0	0	9
121	М-ние Иртышское, Рудный Алтай	Серицито-кварцевые сланцы выветрелые	8·10 ⁻⁴	20	2,5	10

руживаются или отсутствуют как при относительно большой (сотые доли процента), так и малой (десятые доли процента) валовой концентрации свинца. Литологический состав пород также практически не влияет на количества воднорастворимого свинца. Вместе с тем отмечается, что в выветрелых и рыхлых породах, как правило, воднорастворимые формы свинца присутствуют в больших количествах, чем в неизмененных коренных породах. Выделение рассматриваемых форм происходит за первые 3—6 вытяжек и реже за 7—9 (в единичных случаях за 12 и более).

Содержание и общая характеристика воднорастворимых молибдена и меди в разных пробах такие же, как и в случае определения их для свинца. Вместе с тем отмечается, что количество молибдена в воднорастворимой форме в ряде проб составляет большую долю от валового его содержания и иногда достигает 100%, т. е. весь молибден в пробе находится в воднорастворимой форме. Медь также в ряде проб в заметных количествах извлекается в водную вытяжку и составляет целые проценты (до 21%) от валового количества.

Некоторые водные вытяжки были подвергнуты электродиализу с целью выяснения зарядов ионов исследованных элементов. Электродиализ проводился с пергаментными мембранами с размерами пор в единицы нанометра. В результате выполненных исследований установлено, что молибден полностью переходил из средней камеры в анодную. Медь на 3/4 переходила в катодит и на 1/4 в анолит. Свинец оставался в средней камере. Полученные результаты указывают на то, что молибден присутствует в водной вытяжке в виде аниона. Медь в большей доле является катионом, но вместе с тем часть ее входит в анионные комплексы. Тот факт, что свинец не переходил при электродиализе из средней камеры, вероятно, обусловлен большими размерами ионов и комплексных соединений свинца. При отсутствии перегородок свинец накапливался в прикатодном пространстве и в некотором количестве около анода. Тем самым можно считать, что в основной своей доле свинец в водной вытяжке является положительно заряженным соединением.

Характеризуя в целом воднорастворимые формы свинца, молибдена и меди, можно констатировать, что их количества от валового содержания в пробах, как правило, не превышают единиц процентов, составляя $(1 \div 20) \cdot 10^{-6}\%$. Вместе с тем воднорастворимый молибден в некоторых случаях достигает 100%. Молибден в водных вытяжках является анионом, свинец — в основном положительно заряженным соединением, медь — на 3/4 катионом и до 1/4 анионом. Свойства элементов в водной фазе пород и свойства субстрата определяют специфику выделения воднорастворимых форм каждого элемента. Извлечение растворенных элементов обычно происходит за первые 3—5 вытяжек, однако из рыхлых и выветрелых коренных пород извлечение более длительно.

Свинец, молибден, медь и никель в капиллярной влаге

Для выделения суммарной группы форм нахождения элементов, содержащихся в капиллярной влаге, можно идти двумя путями. Один из них заключается в извлечении элементов водой из пород, в которых путем дробления полностью разрушены все капилляры. Сущность другого пути состоит в подтягивании к устью открытых капилляров растворенных в капиллярной жидкости элементов при неполном дроблении пород путем нагревания последних до температуры парообразования воды ($100\text{—}105^\circ\text{C}$) и растворении их в воде.

Наиболее простым способом извлечения элементов из капиллярной влаги является второй. Пробы нагревались в течение 6 ч до достижения постоянной массы, затем подвергались обработке дистиллированной водой 24 ч для извлечения свинца, 15 мин для извлечения меди и 1 ч для извлечения молибдена. Раствор сли-

вался и влажная проба вновь нагревалась 6 ч, обрабатывалась водой и т. д. Операции продолжались до отрицательной реакции на исследуемый элемент в фильтрате. Сумма количеств элемента во всех фильтрах каждой пробы относилась к массе исходной пробы и составляла содержание изучаемого элемента в формах, содержащихся в капиллярной влаге.

Температурный режим и время обработки дистиллированной водой определялись экспериментально. Для этого на пробах англита, повеллита, малахита, азурита и т. д. проводились указанные операции, показавшие отсутствие растворения перечисленных минералов. Тем самым установлено, что выбранный режим нагревания не приводит к заметному растворению твердых фаз и обеспечивает извлечение форм элементов, содержащихся в капиллярной влаге.

На рис. 2 показаны результаты выделения из некоторых проб свинца, молибдена и меди из капиллярной влаги. Как видно из графиков, свинец из коренных и рыхлых пород извлекается за первые 6—10 обработок. Молибден требует значительно большего числа обработок — до 30—35. Извлечение меди происходит за 24—27 обработок из неизмененных пород и за большее число обработок — из выветрелых и рыхлых пород. В некоторых неизмененных породах медь в капиллярной влаге отсутствует.

Количества извлеченных элементов из капилляров в разных породах составляют, %; свинец и медь — 10^{-6} — 10^{-4} , молибден — 10^{-7} — 10^{-4} . Доля каждого из перечисленных элементов к исходному их содержанию в пробах составляет соответственно: свинец — доли — первые единицы, крайне редко десятки процентов; молибден — доли процента и часто 100%; медь — доли процента.

Содержание элементов в капиллярной влаге в общем случае не зависит от их исходной концентрации. Однако для молибдена отмечается, что при малых его количествах (10^{-5} ÷ 10^{-6}) % в измененных и выветрелых породах он в основном находится в капиллярной влаге. Одной из причин такого поведения молибдена, возможно, является то, что он, участвуя в тех или иных процессах и попадая в жидкую фазу, переходит в анионные комплексы. Благодаря своему отрицательному заряду анионы с молибденом удерживаются в растворе, отталкиваясь от стенок твердых фаз, обычно отрицательно заряженных. В то же время катионы меди и свинца, наоборот, в основном сорбируются на стенках твердых фаз.

Сравнивая результаты изучения воднорастворимых форм нахождения свинца, меди и молибдена в составе капиллярной влаги, можно видеть, что их количества в обеих группах форм более или менее одинаковы. Доля их к исходному содержанию соответствующих элементов обычно невелика — до первых единиц процентов. Однако относительная доля молибдена часто достигает десятков процентов в воднорастворимых формах и 100% в капиллярной влаге.

С учетом влажности пород (до первых единиц процента) содержание изучаемых элементов в воднорастворимых формах и в ка-

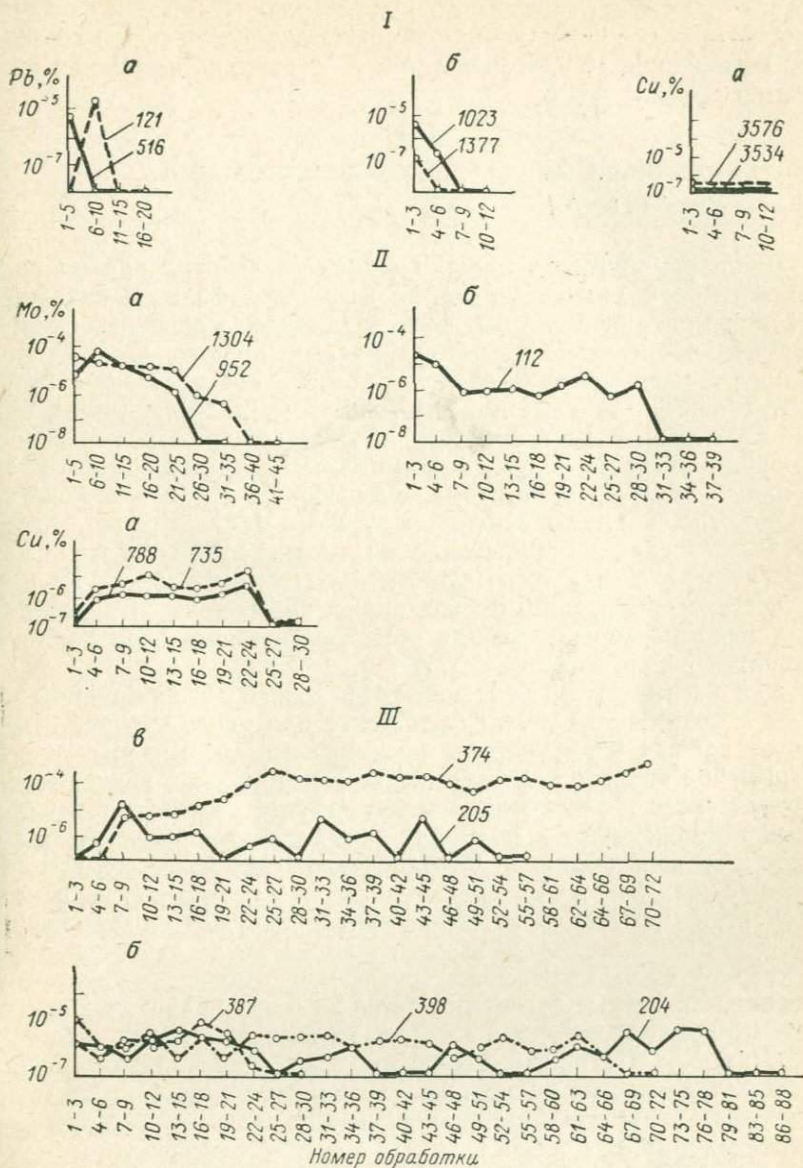


Рис. 2. Свинец, молибден и медь в капиллярной влаге пород.
Условные обозначения см. на рис. 1.

Пробы: 516 — гранит выветрелый; 121 — серицито-кварцевый сланец; 1023, 1377, 204 — суглинки; 3576 — спилит; 3534 — углисто-глинистый сланец; 1304 — гранит выветрелый; 952 — эпидитовый скарн; 112 — гидрокислы железа; 788 — гранодиорит; 735 — порфирит; 374 — порфирит выветрелый; 205 — гранодиорит выветрелый; 387 — глины; 398 — песчано-галечный материал.

пиллярной влаге (в жидкой фазе) примерно соответствует среднему содержанию элементов во всей пробе. Однако в случае преимущественного нахождения элементов в жидкой фазе их абсолютное содержание во влаге пород на 1—2 порядка выше, чем в среднем по пробе.

Сорбированные формы нахождения свинца, молибдена и меди

Сущность процесса сорбции состоит в закреплении на поверхности твердой фазы компонентов из жидкой фазы. В качестве последних могут быть атомы, ионы, радикалы, молекулы, коллоиды. Сорбция происходит вследствие разных причин. Одной из них являются силы остаточных валентностей, под действием которых притягиваются заряженные или дипольные частицы (ионы, полярные молекулы, коллоиды и т. п.). Существуют силы дисперсионной адсорбции, связанные с взаимными коротко-периодическими возмущениями быстрых внутренних движений электронов в молекулах, приводящих к притяжению между ними [44]. Кроме процессов физической сорбции происходит химическое взаимодействие между сорбентом и сорбируемым элементом (хемосорбция). При этих процессах сорбированными частицами достраивается кристаллическая решетка минералов или образуются новые слои из приближившихся ионов, молекул и т. п.

Как указывает Б. В. Ильин [44], «связь адсорбируемой молекулы с адсорбентом может быть более или менее прочной, изменяясь от слабых молекулярных потенциалов до высоких значений химической энергии». Атомы, ионы и молекулы в зависимости от энергии связи с адсорбентом могут вступать в обмен с им подобными компонентами в растворе, обладающими большей энергией связи с твердой фазой. В. И. Лебедевым [51] показано, что обмен поглощенных ионов при равных зарядах находится в зависимости от энергии гидратации их. Чем меньше энергия гидратации ионов, т. е. чем слабее ион удерживается в воде, тем легче он сорбируется на твердой фазе и вытесняет другой ион с большей энергией гидратации. Известные экспериментальные ряды Гедройца для поглощенного комплекса почв, в которых возрастает энергия поглощения $Li < Na < K < NH_4 < Rb < Mg < Ca < Sr < Ba$, совпадают с рядами уменьшения энергии гидратации указанных ионов. При этом двухвалентные элементы имеют энергию поглощения большую, чем одновалентные.

Возможность образования соединений зависит не только от свойств атомов, отражаемых в величинах энергии связи (энергия гидратации и т. д., вычисляемых на грамм-ион или грамм-молекулу), но также от количеств участвующих в обмене или реакциях компонентов, т. е. определяется законом действующих масс. Вследствие этого равновесие обмена может смещаться в ту или иную

сторону с изменением концентрации веществ в растворе. Поэтому возможно вытеснение сорбированных элементов другими элементами с большей энергией гидратации, но находящимися в растворе в значительном количестве.

Расчетные особенности процессов сорбции позволяют подобрать десорбент для интересующего элемента и тем самым выделить его сорбированные формы из горных пород.

Кроме химического пути для извлечения сорбированных форм элементов возможно также использование электролиза. Сущность процесса [35, 36] заключается в том, что движущиеся в поле электрического тока ионы водорода вытесняют катионы, сорбированные на твердой фазе, и концентрируют их в прикатодной зоне. Соответственно ионы гидроксила вытесняют анионы, которые под действием тока собираются в районе анода.

Таким образом, и химическим способом, и способом электролиза можно выделять сорбированные элементы, что позволяет взаимно контролировать результаты исследований. Нами для извлечения сорбированных форм использовался главным образом химический способ и для контроля применялся способ электролиза. При выборе раствора вытеснителя учитывались требования, которые были установлены в результате многочисленных исследований К. К. Гедройца [28], К. С. Бонч-Осмоловской и Н. С. Спиро [21], И. Р. Цюрупы [98] и других. Раствор вытеснителя должен иметь нейтральную реакцию, не разрушать основу сорбента, не образовывать малорастворимых соединений с вытесняемым катионом (анионом) и не мешать последующему химическому определению извлеченных ионов.

Для свинца в качестве раствора вытеснителя был взят хлорид бария, который удовлетворяет приведенным требованиям. Энергия гидратации Ba^{2+} меньше (320 ккал), чем Pb^{2+} (359 ккал), и при надлежащей концентрации $BaCl_2$ можно было рассчитывать на полную десорбцию свинца. Пробы после извлечения воднорастворимых и капиллярных форм дробились до 200 меш, с тем чтобы максимально раскрыть поверхности пор и трещинок, с которых следовало вести десорбцию элементов. Затем для выделения сорбированного свинца пробы обрабатывались при встряхивании раствором 1 н. $BaCl_2$ в течение 1 ч при соотношении Т:Ж=1:5. После декантации пробы подвергались повторным обработкам до отрицательной реакции на свинец в фильтрате. Общая сумма свинца во всех фильтратах составляла количество сорбированного свинца в данной пробе.

Для оценки эффекта возможного растворения твердых фаз, так же как при изучении воднорастворимых и капиллярных форм, были проведены исследования на искусственных смесях: англезит+глина, церуссит+глина и галенит+глина.

Практически растворения минералов свинца в растворе 1 н. $BaCl_2$ не происходит.

Извлечение сорбированного свинца раствором $BaCl_2$ было про-

верено на специально приготовленных пробах путем обработки глины раствором соли $Pb(NO_3)_2$ в течение 10 дней. Насыщенная свинцом глина отмывалась водой до отрицательной реакции на свинец. Количество сорбированного свинца в одной из проб составляло 3300 мкг/г. При обработке раствором $BaCl_2$ было извлечено полностью все количество сорбированного свинца. Характер извлечения показан на рис. 3.

Аналогичным образом подбирались десорбенты и условия десорбции из горных пород молибдена и меди. Для выделения сорбированных форм молибдена удовлетворительными оказались растворы 0,5 н. $NaCl$ и Na_2SO_4 . Медь десорбируется 0,1 н. $BaCl_2$ и 1 н. $MgCl_2$. Десорбент для никеля не подбирался. Условия десорб-

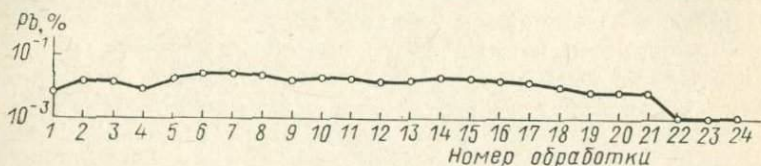


Рис. 3. Вытеснение сорбированного свинца из глин.

ции молибдена и меди те же, что и для свинца: пробы обрабатываются при встряхивании соответствующими растворами в течение 1 ч с повторением указанных операций до отрицательной реакции фильтра на исследуемый элемент.

На рис. 4 и 5 показан характер десорбции свинца и меди из некоторых проб. Как видно на рисунке, десорбция происходит для разных проб по-разному. Обычно требуется повторение обработок до 10—20 раз и более. Наиболее быстро десорбируются элементы из кварца, полевого шпата и других подобных минералов, частицы которых имеют относительно малую поверхность и довольно слабое закрепление элементов на последней. В противоположность этому в пробах с основой из глины, гидроокислов железа и марганца, отличающихся сложной поверхностью и более прочным характером закрепления, десорбция происходит длительно и требует наибольшего числа обработок.

Эксперименты с десорбцией на естественных и искусственно приготовленных пробах показали, что химическое извлечение сорбированных форм удовлетворительно. В качестве контрольного способа для проверки десорбции был использован электродиализ.

Для проверки степени растворения минералов интресующих нас элементов при электродиализе первоначально исследовались пробы минералов. На рис. 6 показаны результаты электродиализа пробы с церусситом ($Pb=0,05\%$). На графике 1, а видно, что в начале процесса извлечение свинца возрастает, а затем постепенно падает (количества свинца отнесены к массе пробы). Скорость извлечения (рис. 1, б) после 100 ч электродиализа уменьшается, и в католиты свинец поступает в количествах, находя-

щихся на пределе чувствительности анализа, несмотря на увеличение времени для сбора катодитов. Общее количество извлеченного свинца составило всего 3% от его исходного содержания в церуссите, что указывает на нерастворимость последнего при процессе электродиализа.

Аналогичные наблюдения были проведены на других минералах свинца, молибдена и меди. Оказалось, что минералы свинца и мо-

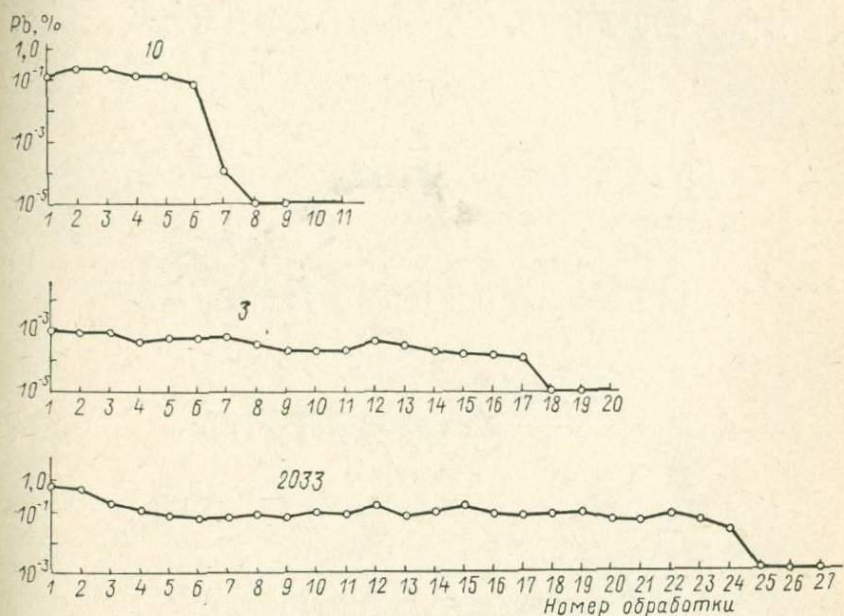


Рис. 4. Вытеснение сорбированного свинца раствором 1н. $BaCl_2$.

Пробы: 10 — гидрогесит; 3, 2033 — псилломелан.

либдена при указанных условиях электродиализа не растворяются. Однако минералы меди (малахит, азурит) интенсивно разрушаются в процессе электродиализа. В связи с этим применение электродиализа для выделения сорбированных форм меди невозможно.

Использование электродиализа для извлечения сорбированного свинца и молибдена было проверено на природных материалах, искусственно насыщенных сорбированными свинцом и молибденом. На рис. 7 показаны результаты наблюдений извлечения свинца из глины ($Pb=0,33\%$), обработанной раствором $Pb(NO_3)_2$, и молибдена из гидроокислов железа ($Mo=0,015\%$), обработанных раствором аммонийной соли шестивалентного молибдена. За 250—300 ч электродиализа почти весь сорбированный свинец был извлечен. Тем самым устанавливается применимость электродиализа для выявления сорбированных форм свинца. То же самое наблюдается при электродиализе искусственно приготовленных проб молибдена.

Результаты электродиализа и химической десорбции удовлетворительно совпадают друг с другом. Химический способ извлечения группы сорбированных форм значительно более быстрый и поэтому

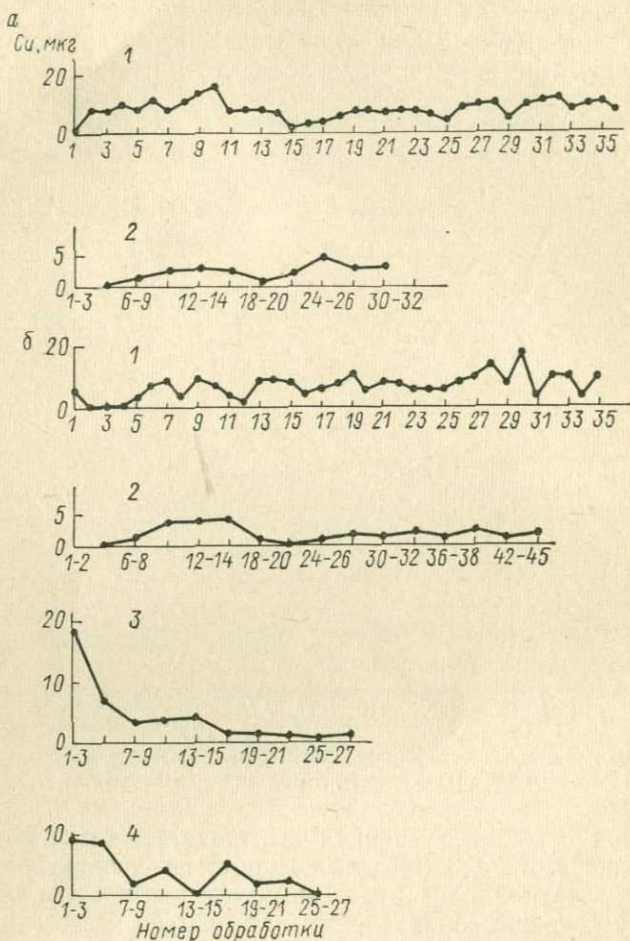


Рис. 5. Десорбция меди растворами 1н. $MgCl_2$ (а) и 0,1н. $BaCl_2$ (б).

1, 2 — глины; 3 — кварц; 4 — гидроокислы железа. Количество сорбированной меди в пробе, мг/г: 1 — 3400; 2 — 340; 3 — 54; 4 — 180.

был нами использован для выделения сорбированной формы из природных образований. Химическим способом были определены сорбированные свинец и молибден в ряде проб различного состава, отличающихся по количеству исходного содержания элементов (табл. 2).

Сорбированные формы свинца и молибдена

Номер пробы	Участок	Порода	Содержание металлов, %		
			в пробе	в сорбированных формах	относительное в сорбированных формах
Свинец					
2033	М-ние Узунжал, Казахстан	Псилометеланы	10,88	3,29	30,2
10	Острику, Эстония	Гидрогетиты	1,4	1,07	76,4
11	То же	Торф	1,0	$1 \cdot 10^{-2}$	1,0
2112	М-ние Узунжал, Казахстан	Глины	$2 \cdot 10^{-1}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	0,8
534	Мыншукур, Казахстан	Гранодиориты	$1,4 \cdot 10^{-1}$	$3 \cdot 10^{-3}$	2,2
42	То же	Порфириты	$9 \cdot 10^{-2}$	0	0
944	М-ние Узунжал, Казахстан	Известняки	$3,6 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$	0,04
35	Мыншукур, Казахстан	Суглинки	$1,9 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-3}$	2,6
120	То же	Граниты	$7,5 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	16,0
2012	"	Глины	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	100
930	"	Серицито-глинистые сланцы	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$3,7 \cdot 10^{-5}$	3,1
941	"	Песчаники	$6 \cdot 10^{-4}$	0	0
Молибден					
121	М-ние Каратас, Казахстан	Гранодиориты	$2,8 \cdot 10^{-2}$	$4,7 \cdot 10^{-4}$	0,17
359	То же	Глины	$2,1 \cdot 10^{-2}$	$7,7 \cdot 10^{-6}$	0,003
112	"	Гидроокислы железа	0,2	$1 \cdot 10^{-2}$	5
1420	"	Суглинки ожезненные	$1,9 \cdot 10^{-2}$	$7 \cdot 10^{-5}$	0,37
116	"	Глины ожезненные	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-6}$	0,034
373	"	Порфириты	$7 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-7}$	0,008
842	"	Гранодиориты	$6,2 \cdot 10^{-3}$	$5,5 \cdot 10^{-6}$	0,089
206	"	"	$2,1 \cdot 10^{-3}$	0	0

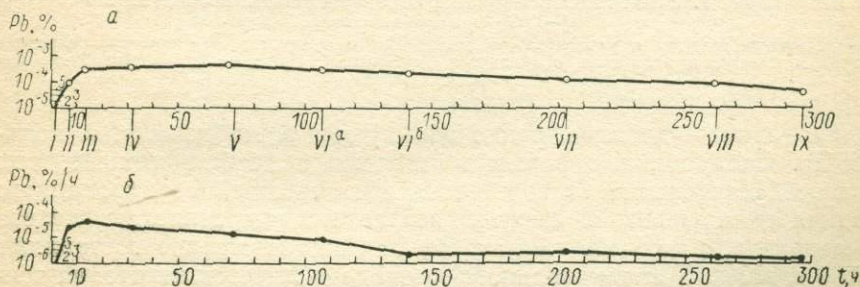


Рис. 6. Электролиз пробы с церусситом.
I-IX — номера катодитов.

Из приведенных данных видно, что сорбированные свинец и молибден содержатся в рыхлых и коренных породах в концентрациях ($10^{-7} \div 10^{-2}$) %, составляя от общей концентрации этих элементов в пробах целые проценты (редко доли) для свинца и доли про-

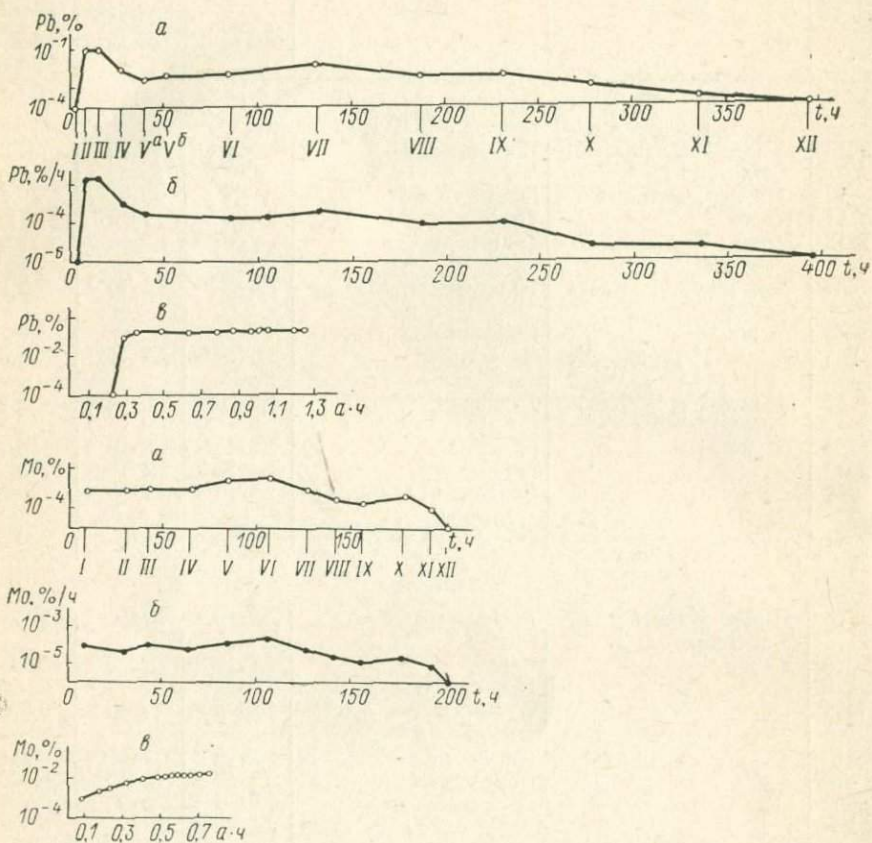


Рис. 7. Электролиз проб с сорбированными элементами.
I—XIII — номера католиотов.

a — содержание свинца в католиотах и молибдена в анолитах; *б* — кинетика перехода свинца в католиот и молибдена в анолит; *в* — суммарный выход свинца и молибдена при электролизе.

цента (сотые — десятые, редко целые) для молибдена, т. е. количество сорбированной формы молибдена в пробах меньше, чем свинца. Наибольшие относительные количества сорбированного свинца обнаружены в свежееобразованных гидроокислах железа и марганца, а также в глинах, где они соответственно составляют 76,40 и 100%. У сорбированного молибдена имеется некоторая тенденция к повышению концентраций в породах, содержащих гидроокислы железа.

Отмеченные различия в сорбированных формах свинца и молибдена, так же как и указанные ранее для водноизвлекаемых групп форм, обуславливаются геохимическими особенностями этих элементов. Молибден, находясь в поровой влаге пород в отрицательных комплексах, отталкивается от отрицательно заряженной поверхности твердых фаз и не сорбируется. Гидроокислы железа, имея при определенных рН положительный знак поверхности, притягивают комплексы молибдена, и поэтому в ожелезненных породах наблюдается повышение концентрации сорбированного молибдена. Ионы свинца, наоборот, имея положительный заряд, хорошо сорбируются большинством природных образований. Гидроокислы железа можно рассматривать как универсальный сорбент для положительных и отрицательных частиц, так как заряд их поверхности может меняться [68].

Рассматривая в целом результаты по извлечению сорбированных форм, можно констатировать, что концентрация в этой форме для одних элементов выше (свинец), для других ниже (молибден), чем в водноизвлекаемых формах, это обусловлено геохимическими особенностями этих элементов. Их доля по отношению к валовой концентрации элементов в пробах колеблется от сотых — десятых процента для молибдена до целых процентов для свинца.

Сорбированная форма никеля не исследовалась, для меди был подобран десорбент, который был применен к небольшому количеству проб горных пород.

Свинец, молибден, медь и никель, связанные с окислами и гидроокислами железа и марганца

Из многочисленных данных известна приуроченность тяжелых металлов к окислам и гидроокислам железа и марганца. При наших исследованиях было замечено, что в пробах, содержащих эти соединения, наблюдается корреляция между их количеством и количеством тяжелых металлов. Также было отмечено, что при растворении железисто-марганцовистых соединений одновременно в раствор переходят свинец, молибден, медь и никель. Указанные факты свидетельствуют о специфичности связи тяжелых металлов с окислами и гидроокислами железа и марганца. Это в свою очередь может служить основанием для выделения особой группы тяжелых металлов. Нами указанные формы названы «ферри-марганцевой» ($Fe=Mn$) группой форм нахождения элементов, или сокращенно Fe-формой.

Выделение ферри-группы форм нахождения элементов возможно разными способами. Может быть применен химический прием, заключающийся в селективном растворении в пробах окислов и гидроокислов железа и марганца. Одним из растворителей этих соединений железа и марганца является соляная кислота. Для извлечения Fe-форм необходимо из общей пробы предварительно

удалить с помощью соответствующих растворителей те формы нахождения металлов, которые могут также растворяться соляной кислотой.

Для выделения никеля в Fe-форме вообще не может быть использована соляная кислота, так как в последней растворяются силикаты никеля, которые по схеме анализа должны выделяться позднее Fe-форм. Для выделения указанных форм никеля был применен растворитель, предложенный Н. Х. Агуилером и М. Л. Джексоном [107], но измененный таким образом, чтобы в нем не растворялись сульфиды, содержащие никель. Было изучено несколько вариантов воздействия указанного растворителя: менялся состав, температура и время обработки, измерялись электрохимические потенциалы реакций. В результате проведенных исследований было установлено, что наилучшим растворителем и оптимальными условиями для извлечения Fe-формы никеля из проб разного состава является 0,3М раствор трехзамещенного цитрата аммония, содержащего 2 г гидросульфита натрия (на 50 мл раствора) с $\text{pH} = 7,5 \div 8$, который устанавливается при помощи свежеприготовленного раствора NaOH . Время обработки 10 мин при 50°C .

Процедура выделения Fe-форм металлов заключается в следующем. Остаток пробы после удаления соответствующих форм каждого элемента обрабатывается соответствующим растворителем. Свинец и молибден извлекаются из окислов и гидроокислов железа и марганца концентрированной соляной кислотой при кипячении в течение 20 мин. Медь выделяется обработкой остатка пробы соляной кислотой 1 : 4 при кипячении в течение 40 мин. Некоторое изменение условий извлечения Fe-форм меди по сравнению с теми же формами свинца и молибдена связано с частичным растворением концентрированной соляной кислотой халькопирита. Fe-форма никеля извлекается указанным выше растворителем.

Найденные условия выделения Fe-форм металлов проверялись многократными обработками, показавшими, что за указанное время извлечение Fe-форм протекает полностью. Соответствующий контроль с помощью оптических методов исследования также подтвердил надежное растворение перечисленных соединений железа и марганца при выбранных условиях.

Изучение характера связи свинца, молибдена, меди и никеля в окислах и гидроокислах железа и марганца представляет собой сложную проблему. Была сделана попытка внести некоторые уточнения в рассматриваемый вопрос. С этой целью ряд проб, обогащенных железом и марганцем, подвергся специальному изучению. Из указанных проб электромагнитной сепарацией с очисткой под микроскопом выделялись окислы и гидроокислы железа и марганца. Затем из этих фракций удалялись воднорастворимые, сорбированные и другие формы элементов, кроме собственно Fe-форм. Количество извлекаемого элемента в Fe-форме определялось при помощи химического анализа.

В выделенной фракции окислов и гидроокислов железа и мар-

ганца при помощи термического и рентгеноскопического анализов определялся минеральный состав. При этом по данным термического анализа устанавливались температуры фазовых превращений минералов. Затем осуществлялось последовательное ступенчатое нагревание выделенных фракций до температур несколько выше, чем температура разрушения каждого минерального вида. После каждой ступени нагревания фракция обрабатывалась растворителями, которые не воздействуют на окислы и гидроокислы железа, но растворяют предшествующие формы исследуемых элементов. В случае обнаружения элемента в растворе можно связывать его количества с теми минералами окислов и гидроокислов железа, которые подвергались разложению. Последовательно нагревая окислы и гидроокислы железа и марганца, можно постепенно установить, какие именно минералы являются носителями интересующих элементов и какие количества последних входят в соответствующий минерал. Для большей точности исследования после каждого нагревания проба подвергалась рентгеновскому анализу для определения оставшихся минералов.

Ряд проб из разных участков был исследован по указанной схеме. Примером могут служить пробы 74 и 68 из образований железной шляпы одного из рудопроявлений Центрального Казахстана. Электромагнитная фракция пробы 74 с аномальным содержанием свинца состоит из гидрогематита, гетита и небольшой примеси кварца и гематита. Эндотермические реакции протекают при температурах 140 (гидрогематит), 340 (гетит) и 570°С (кварц). Для выяснения связи свинца с гидрогематитом и гетитом навеска фракции нагревалась сначала при 220°С до полного разложения гидрогематита, а затем после удаления выделившегося при этом свинца — при 450°С с разрушением гетита. Результаты исследования оказались следующими:

	Проба 74	Проба 68
Содержание свинца, %:		
в пробе	0,352	0,2365
в Fe-форме (Pb_{Fe})	0,2773	0,2136
Pb_I в гидрогематите ($t_{нагр}=220^\circ C$)	0,088	0,1053
Pb_I/Pb_{Fe}	29,3	47,86
Pb_{II} в гетите ($t_{нагр}=450^\circ C$)	0,1833	0,1083
Pb_{II}/Pb_{Fe}	63,2	52,14
Остаток свинца, %:		
Pb_{III}	0,006	0
Pb_{III}/Pb_{Fe}	7,5	0

Из приведенных данных следует, что практически весь свинец в Fe-форме (92,5%) непосредственно связан с гидрогематитом и гетитом. С расшатыванием и разрушением при нагревании кристаллической решетки указанных минералов одновременно происходит высвобождение свинца.

Небольшой остаток свинца, оказавшийся не связанным с гидрогематитом и гетитом, может быть отнесен за счет гематита, коли-

чества которого в пробе 74 незначительны. Что касается кварца, то содержание в нем свинца обычно ниже 0,0001%. Доля свинца в гетите значительно больше, чем в гидрогематите.

Аналогичные результаты наблюдений получены по пробе 68, отобранной из ожелезненных глин на том же участке. В данной пробе практически отсутствует гематит и весь свинец связан с гидрогематитом и гетитом.

Сходные исследования проведены на пробах 1420 и 1418, содержащих молибден в Fe-форме. В пробе 1420, отобранной из ожелезненных охр участка Каратас IV (Центральный Казахстан), по данным рентгеновского и термического анализов установлено присутствие гематита, гидрогематита, гетита и кварца. Нагревание проводилось при температурах 300°С с разрушением гидрогематита и 600°С с разрушением гетита. Результаты исследований следующие:

	Проба 1420	Проба 1418
Содержание молибдена, %:		
в пробе	0,3872	0,3510
в Fe-форме (Mo _{Fe})	0,3600	0,342
Mo _I в гидрогематите (t _{нагр} =300°С)	0,1150	0,0993
Mo _I /Mo _{Fe}	32	29,1
Mo _{II} в гетите (t _{нагр} =600°С)	0,0879	0,0468
Mo _{II} /Mo _{Fe}	24,5	13,6
Остаток молибдена, %:		
Mo _{III}	0,1571	0,1959
Mo _{III} /Mo _{Fe}	43,5	57,3

Как видно из полученных наблюдений, в пробе 1420 только часть молибдена (56,5%) оказывается связанной с гидрогематитом и гетитом. Остальная его доля входит в состав гематита. В гидрогематите доля молибдена оказывается большей, чем в гетите, она еще большая в гематите.

В пробе 1418 характер распределения молибдена среди окислов и гидроокислов железа аналогичный. В данной пробе еще резче видна приуроченность молибдена к гематиту и гидрогематиту по сравнению с гетитом.

Сходные результаты по связи молибдена с гидроокислами и окислами железа получены по другим исследованным пробам.

Сравнивая полученные данные по последовательному выделению свинца и молибдена из окислов и гидроокислов железа, можно видеть, что характер связи рассматриваемых элементов в этих образованиях имеет много общего, но вместе с тем наблюдаются и некоторые отличия. Как свинец, так и молибден непосредственно связаны с изученными железистыми образованиями. Только с их разрушением возможно выделение свинца и молибдена в исследуемой форме. Сказанное позволяет обоснованно выделять Fe-формы рассматриваемых элементов как особую группу форм, существенно отличающуюся от других. В общем случае не наблюдается какой-либо избирательности в связях свинца и молибдена с железом.

Характер этих связей является разнообразным. Тот факт, что часть молибдена и большая часть свинца высвобождаются одновременно с H_2O или OH из гидрогематита и гетита, а другая часть тех же элементов находится в гематите и прочнее закреплена с железом, чем первая, указывает на разное положение свинца и молибдена в соединениях железа и разную степень их закрепления с окислами и гидроокислами железа.

В этом плане интересно обратить внимание на следующие два обстоятельства. Первое из них сводится к тому, что в железистых образованиях кроме Fe-форм свинец и молибден присутствуют в воднорастворимых формах, в капиллярной влаге и сорбированных формах. В свежееобразованных гидроокислах железа (участок Острику, Эстония) основная доля свинца находится в сорбированной форме и отсутствует в Fe-формах. Другое обстоятельство заключается в том, что некоторыми исследователями выделяются отдельные минеральные виды, представляющие собой соединения окислов и гидроокислов железа со свинцом и другими элементами [40]. В частности, среди железо-свинцовых образований выделяют магнетоплюмбит $PbO \cdot 6Fe_2O_3$ и плюмбоферрит $PbO \cdot 2Fe_2O_3$. Среди железо-медных соединений известен делафоссит $Cu \cdot FeO_2$. Л. Г. Подкосов [63] полагает, что молибден с железом образует железо-молибденовые гидроокислы. Известны также железо-никелевые (треворит $NiO \cdot Fe_2O_3$), железо-урановые и другие соединения.

Отмеченные обстоятельства и наблюдаемые разные степени закрепления элементов в гидроокислах и окислах железа указывают на существование последовательного ряда соединений, в которых железо связано с другими элементами различным образом. Для свинца этот ряд с увеличением прочности связей следующий: воднорастворимые формы — в капиллярной влаге — сорбированные формы — Fe-формы (в гидрогематите, гетите, гематите) — собственно минеральные формы (магнетоплюмбит, плюмбоферрит). Аналогичный ряд вплоть до гематита наблюдается и для молибдена.

Существование отмечаемых рядов характеризует процесс постепенного закрепления свинца и молибдена в железистых образованиях и составляет сущность диагенеза и минералообразования железо-свинцовых и железо-молибденовых соединений. В общих чертах процесс этот, вероятно, заключается в постепенном вовлечении атомов или ионов свинца и молибдена в кристаллическую решетку окислов и гидроокислов железа. Взаимодействие осуществляется на границе с водной фазой при участии в начале процесса сил физической и химической сорбции и затем сил образования химической связи.

Характер вероятного взаимодействия рассматриваемых компонентов отчасти может быть иллюстрирован диаграммами М. Пурбе [109], отражающими равновесие веществ в водной среде в зависимости от ее рН и Eh. На рис. 8 и 9 представлены области устойчивости железа и свинца в водных растворах (жирная штриховая

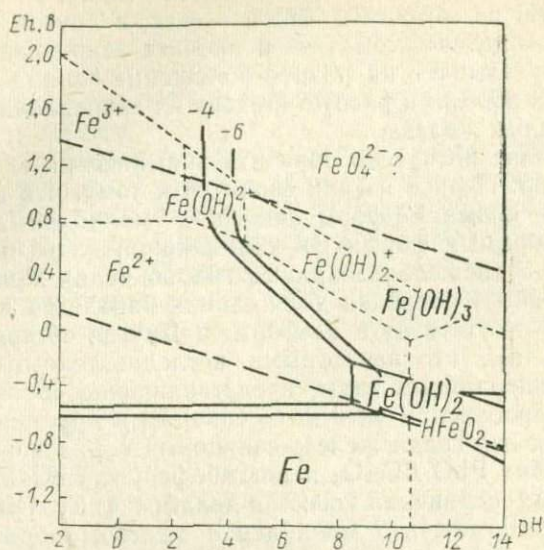


Рис. 8. Диаграмма Eh—pH для системы железо — вода при $\lg C = -4$; -6 . По М. Пурбе.

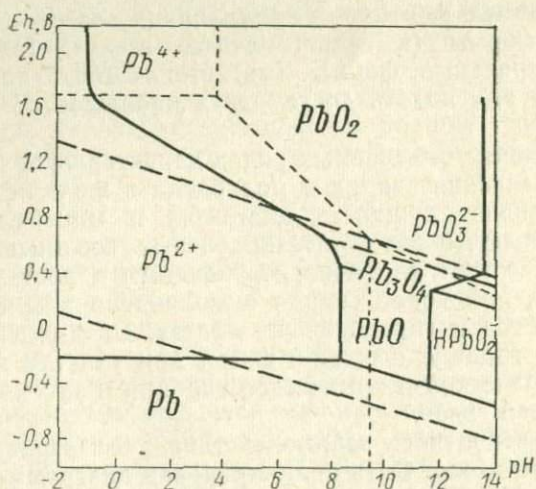


Рис. 9. Диаграмма Eh—pH для системы свинец — вода при $\lg C = -4$. По М. Пурбе.

линия обозначает область существования воды, светлая штриховая линия и светлый шрифт — области преобладания ионов, сплошные линии — кривые равновесия между твердой фазой и соответствующим ионом при определенном логарифме концентрации). На рисунках видно, что в пределах рН от 1 до 9,3 имеются общие области существования ионов Pb^{2+} с ионами Fe^{2+} , Fe^{3+} , $Fe(OH)^{2+}$, $Fe(OH)_2^+$, FeO_4^{2-} . Кроме того, ионы Pb^{2+} могут находиться совместно с $Fe(OH)_3$, Fe_2O_3 и Fe_3O_4 (для окислов железа диаграмма не приводится). С другой стороны, ионы $Fe(OH)_2^+$ могут сосуществовать с PbO и Pb_3O_4 , а ионы Fe^{2+} с PbO . Одновременно возможно существование $Fe(OH)_3$ и Fe_2O_3 с PbO и Pb_3O_4 .

Взаимодействие катионов Pb^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , $Fe(OH)^{2+}$, $Fe(OH)_2^+$ возможно при участии какого-либо общего аниона. В составе гидроокислов и окислов железа таких соединений не устанавливается, и поэтому можно думать, что они вряд ли могут существовать в качестве Fe-форм. Взаимодействие же ионов свинца с FeO_4^{2-} , вероятно, может привести к образованию $PbFeO_4$ при рН=5,5÷9 в окислительных условиях ($Eh=0,4÷0,8в$).

Ионы свинца могут также взаимодействовать с $Fe(OH)_3$, Fe_2O_3 и Fe_3O_4 , находящимися как в виде коллоидных частиц, так и в твердых фазах, которые имеют в водных растворах на своей поверхности избыточный заряд. Величина заряда гидроокислов и окислов железа и его знак зависят от рН среды. Известно [73], что при рН<6 гидроокислы железа обычно положительны и, наоборот, при рН>6 — отрицательны. Следовательно, между положительными ионами свинца и окислами и гидроокислами железа возможно взаимодействие вследствие электрокинетических явлений в области рН от 6 до 9. Взаимодействие Pb^{2+} может быть с каждым из соединений железа подобного типа. При этом возможно преобразование одних соединений железа в другие совместно с захваченными ионами свинца в зависимости от Eh среды и иных условий.

Весьма вероятно, что ионы железа подобным же образом взаимодействуют с окислами свинца. Однако поскольку окислы свинца вообще мало распространены, можно думать, что указанный вариант взаимодействия соединений свинца и железа маловероятен.

Таким образом, для области с рН<9 можно ожидать соединения ионов свинца либо с анионами FeO_4^{2-} , либо с различными окислами и гидроокислами железа при участии электрокинетических явлений.

Рассматривая область рН>9, где господствуют анионы свинца $HPbO_2$ и PbO_3^{2-} , и проводя аналогичный анализ, можно предполагать соединения ионов Fe^{2+} и $Fe(OH)_2^+$ с $HPbO_2$ при рН от 9 до 11—12 в восстановительных условиях (Eh до +0,3в).

В целом анализ диаграмм М. Пурбе для тех компонентов, которые нанесены на диаграммы соединений железа и свинца, с учетом наблюдаемых фактов в исследуемых пробах показывает возмож-

ность осуществления четырех путей образования железо-свинцовых соединений:

	pH	Eh, в
1. $Pb^{2+} + FeO_4^{2-} \rightarrow PbFeO_4$	5,5—9	От +0,4 до +0,8
2. $Pb + \text{окислы и гидроокислы железа} \rightarrow nPbOpFe_2O_3qH_2O$	4—9	+0,2 до +0,7
3. $Fe^{2+} + HPbO_2^- \rightarrow Fe(HPbO_2)_2$	9—11	0 до -0,7
4. $Fe(OH)_2^+ + HPbO_2^- \rightarrow FeOON \cdot PbO_2 \cdot H_2O$	9—12	+0,3 до -0,1

Кроме указанных путей, вероятно, могут быть и другие. Однако существенно заметить, что те из них, которые можно более или менее обоснованно наметить, реализуются в широком диапазоне pH и Eh. При этом сами эти пределы возможных реакций являются весьма обычными для наблюдаемых природных условий. Особенно обращает на себя внимание процесс взаимодействия ионов свинца с окислами и гидроокислами железа. Исходные для него компоненты, как правило, широко представлены в природе, а течение процесса может осуществляться в наиболее типичных пределах pH и Eh. Сказанное позволяет думать, что именно этот механизм образования железо-свинцовых соединений наиболее вероятен и наиболее распространен. Вместе с тем рассматриваемый процесс является очевидно начальной стадией последующих преобразований внутри возникающих соединений железа и свинца.

Сопоставление диаграмм М. Пурбе для равновесных соотношений соединений железа и молибдена в водных растворах (рис. 8 и 10) приводит к аналогичным представлениям начального возникновения железо-молибденовых образований. Такими возможными процессами являются:

	pH	Eh, в
1. $Fe^{2+} + 2HMoO_4^- \rightarrow Fe(HMoO_4)_2$	1—6	От +0,8 до -0,4
2. $Fe^{3+} + 3HMoO_4^- \rightarrow FeOON \cdot 3MoO_3 \cdot H_2O$	1—2,5	+1,2 до +0,8
3. $Fe(OH)_2^+ + 2HMoO_4^- \rightarrow FeOON \cdot 2MoO_3 \cdot H_2O$	2,5—4,5	+1,1 до +0,6
4. $Fe(OH)_2^+ + HMoO_4^- \rightarrow FeOON \cdot MoO_3 \cdot H_2O$	4,5—6	+1,0 до +0,6
5. $Fe^{2+} + MoO_4^{2-} \rightarrow FeMoO_4$	6—10	+0,5 до -0,6
6. $2Fe(OH)_2^+ + MoO_4^{2-} \rightarrow 2FeOON \cdot MoO_3 \cdot H_2O$	6—12	+0,8 до -0,1
7. $HMoO_4^- + \text{окислы и гидроокислы Fe} \rightarrow nMoO_3pFe_2O_3qH_2O$	1—6	+1,2 до -0,3

Условия образования железо-молибденовых соединений в общем и целом совпадают с условиями возникновения железо-свинцовых образований. Число прямых химических реакций для железо-молибденовых соединений больше, чем для железо-свинцовых, что указывает на большую вероятность прочного соединения железа и молибдена по сравнению с взаимодействием железа со свинцом. А. А. Резниковым, А. А. Нечаевой [70] также отмечается энергичный характер сорбции ионов молибдена гидроокислами железа. Последнее выражается в быстром протекании процесса и стопроцентном сорбировании ионов молибдена при $pH=2,5 \div 7$.

Повышенная прочность соединений железа с молибденом по сравнению с железо-свинцовыми образованиями находит отраже-

ние в том факте, что свинец по имеющимся наблюдениям высвобождается из окислов и гидроокислов железа практически полностью при относительно малом нагревании проб. Свинец в указанных соединениях преимущественно связан с гетитом и гидрогематитом. В отличие от свинца молибден в железистых образованиях остается при нагревании проб до 600°C и преимущественно связан с гематитом. Этот факт является отличительной особенностью поведения свинца и молибдена в Fe-формах.

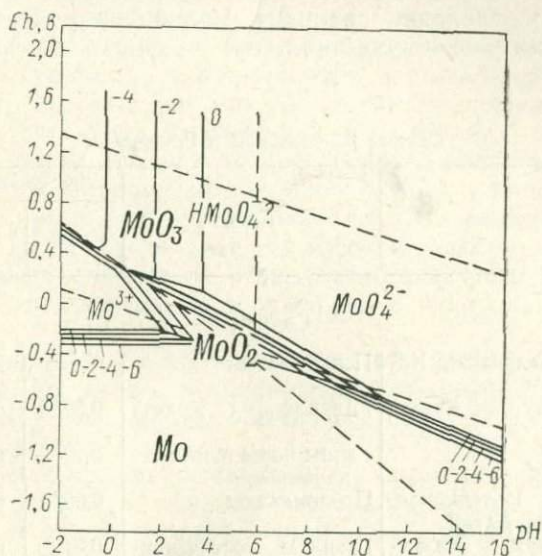


Рис. 10. Диаграмма Eh—рН для системы молибден — вода при $\lg C=0$; —2; —4; —6. По М. Пурбе.

Характер связи меди и никеля с железистыми образованиями специально не изучался. Вместе с тем можно предполагать, что существует такая же связь, как у свинца и молибдена.

Закрепление элементов в марганцевистых образованиях изучалось на примере свинца. Для исследования были взяты окислы марганца, которые по данным рентгеноскопического анализа представлены в основном псиломеланом. Из этих соединений, так же как из железистых, свинец высвобождался только после их разрушения. Тем самым можно утверждать, что существуют особые формы нахождения свинца (а также других элементов) в сложных окислах марганца, аналогичных Fe-формам исследованных металлов.

Очевидно, что свинец среди окислов и гидроокислов марганца, так же как в железистых образованиях, находится в разной степени закрепления. В этом плане интересен факт обнаружения при

рентгеновском анализе в одной из исследованных проб (Рудный Алтай) коронадита $PbMn^{2+}Mn_6^{4+}O_{14}$. Наряду с этим в марганцевых образованиях содержатся воднорастворимые, находящиеся в капиллярной влаге и сорбированные формы. Подробное исследование разных стадий закрепления свинца и других элементов в окислах и гидроокислах марганца является предметом дальнейшего изучения.

Свинец, молибден, медь и никель в Fe-формах присутствуют во многих пробах в различных количествах. В табл. 3 представлены результаты определения свинца и молибдена в составе Fe-форм в ряде проб на разных участках.

Таблица 3

Свинец и молибден в Fe-формах

Номер пробы	Участок	Порода	Содержание металлов, %		
			в пробе	в Fe-форме	относительное в Fe-форме
Свинец					
2033	М-ние Узунжал, Казахстан	Псилоделаны	12,565	2,07	16,5
74	Мыншукур, Казахстан	Гидроокислы железа	0,3252	0,28	86,1
28	То же	Глины коры выветривания	0,2	0,14	70,0
3	М-ние Иртышское, Рудный Алтай	Псилоделаны	0,0222	0,0043	19,3
58a	Мыншукур, Казахстан	Граниты ожелезненные	0,012	0,0007	6,2
57	То же	Суглинки	0,0052	0,002	38,4
2a	"	Полевые шпаты	0,0042	0,0005	11,9
58б	"	Кварц	0,0038	0	0
11	"	Граниты выветрелые	0,003	0,0003	10,0
59в	"	Глины	0,0029	0,0006	22,2
Молибден					
1420	М-ние Каратас, Казахстан	Гематиты	0,3872	0,36	93,0
119	То же	Гранодиориты выветрелые	0,269	0,19	70,7
112	"	Гидроокислы железа	0,2141	0,19	88,6
785	"	Гранодиориты	0,1006	0	0
1474	М-ние Вост. Коунрад, Казахстан	Граниты	0,022	0	0
113	М-ние Каратас, Казахстан	Гидроокислы железа	0,0089	0,006	67,5
403	То же	Глины	0,0055	0,0041	74,5
794	"	Кварц	0,005	0	0
812	"	Микроклин, ортоклаз	0,0036	0	0
396	"	Суглинки	0,0009	0,0006	65,5

Содержание свинца в Fe-формах колеблется от 0 до 2%. Доля свинца в этой форме по отношению к общему его количеству достигает 90%. Наиболее высокое валовое содержание свинца в Fe-формах приурочено к пробам, обогащенным железом и марганцем. Повышенные относительные количества свинца в железо-марганцевых формах имеют место и для низкого общего содержания свинца в пробах. Какой-либо приуроченности железо-марганцевых форм свинца к литологическим разностям пород не наблюдается, хотя часто содержание этих форм в глинах и суглинках достигает десятков процентов.

Поведение молибдена в железо-марганцевых формах сходно с поведением свинца, он также тяготеет к ожелезненным и глинистым пробам. Вместе с тем для молибдена характерно резкое различие в относительных количествах для разных проб. Обычно встречаются пробы либо с большой долей молибдена в Fe-формах по отношению к валовому содержанию ($>50\%$), либо пробы, в которых молибдена в этой группе форм нет. Эта особенность молибдена лишней раз подчеркивает его высокое сродство с железо-марганцевыми соединениями; если последние присутствуют, то молибден в основном связывается с окислами и гидроокислами железа и марганца.

Медь и никель в Fe-формах ведут себя в общем и целом подобно свинцу. Их доля в железо-марганцевых формах по отношению к валовому содержанию обычно составляет единицы, а также десятки процентов.

Рассматривая последовательный ряд форм нахождения свинца, молибдена и меди (от группы воднорастворимых форм до Fe-форм), следует отметить, что в общем случае наиболее высокое содержание элементов наблюдается в Fe-форме. Можно полагать, что существует равновесие между концентрацией элементов в воднорастворимых формах, содержащихся в капиллярной влаге и сорбированных группах форм, с концентрацией тяжелых металлов в Fe-форме. При увеличении концентрации тяжелых металлов в более слабозакрепленных формах возрастает и их доля в Fe-формах.

Изучение характера связи свинца, молибдена и меди в различных минералах из группы окислов и гидроокислов железа и марганца показало, что существует ряд последовательных соединений вплоть до образования собственных минералов сложного железо-свинцового, железо-медного и подобного состава. Механизм образования этих соединений, вероятнее всего, постепенный: сорбция окислами и гидроокислами железа и марганца тяжелых элементов из растворов при соответствующих Eh и pH и химическое взаимодействие соединений железа и ионов тяжелых металлов. При дальнейших процессах диагенеза тяжелые металлы или входят в кристаллическую решетку железистых и марганцевистых образований или образуют собственные минералы. Различие в геохимических свойствах элементов накладывает свой отпечаток на механизм образования Fe-форм каждого элемента.

В какой-то мере близкой к группе Fe-форм является форма нахождения никеля в магнетите. Связь никеля с магнетитом является установленным фактом. Нами были проведены исследования, направленные на выяснение вопроса о формах нахождения никеля в магнетите. Магнетит, содержащий никель, растворяется в различных растворителях с одновременным переходом в раствор никеля и железа (табл. 4), за исключением тех количеств никеля, которые содержатся в группе пентландита. Неполное растворение магнетита наблюдается в 5%-ной H_2SO_4 , хотя никель весь переходит в раствор. Из приведенных данных следует, что присутствующие в магнетите соединения никеля не являются химически более устойчивыми, чем содержащий их магнетит.

Таблица 4

Растворение магнетитов в различных растворителях *

Место отбора образца	Содержание в пробе	HCl (концентрированная)	H_3PO_4 (1 : 1)	H_2SO_4 (5%-ная)
Кольский п-ов	0,0051	0,0051	0,0050	0,0049
	61,2	61,2	60,7	43,0
Урал	0,0153	0,0123	0,0131	0,0110
	57,1	51,4	56,8	45,6
М-ние Абазинское	0,0053	0,0053	0,0053	Не опр.
	68,2	68,2	68,0	
М-ние Ковдорское	0,0057	0,0057	0,0055	0,0058
	65,1	65,1	65,0	50,8
Урал	0,0015	0,0130	0,0110	0,0106
	60,0	60,0	55,0	36,4
М-ние Подколотновское	0,1210	0,0550	0,0400	Не опр.
	56,7	49,1	50,2	
Кольский п-ов	0,0100	0,0100	0,0097	.
	67,3	67,3	67,1	
М-ние Аллареченское	0,2900	0,2620	0,1970	0,2800
	59,2	58,0	55,1	59,0

* В числителе — содержание никеля, %; в знаменателе — железа, %.

Для изучения характера связи никеля с магнетитом была использована ступенчатая обработка магнетита соляной кислотой разной концентрации, как это удачно было применено Н. И. Разенковой и другими [69] при исследовании характера связи германия с магнетитом. Изучалась кинетика извлечения никеля и растворимость магнетита. Для этого в трех объединенных фильтрах каждой обработки определялось содержание никеля и железа.

Исследовалось воздействие соляной кислоты следующих концентраций: 0,01 н., 0,05 н., 0,5 н., 1 н., 3 н. и концентрированной. Магнетиты обрабатывались в течение 1 ч при комнатной температуре каждым раствором несколько раз до исчезновения никеля и железа в фильтратах. Сводные данные по результатам обработки соляной кислотой разного разбавления приводятся в табл. 5.

Таблица 5

Результаты анализов при обработке магнетитов соляной кислотой разной концентрации *

Содержание в пробе	0,01 н.	0,05 н.	0,1 н.	0,5 н.	1 .	3 н.	Концентрированная		Сумма элементов	
							при комнатной температуре	при нагревании в течение 1 ч	во всех вытяжках	в остатке
60,80	0,221	0,133	0,227	0,722	1,580	2,400	47,760	9,110	62,153	—
0,0144	0,0004	0,0021	0,0012	0,0023	0,0051	—	—	—	0,0115	0,0032
57,20	0,206	0,180	0,240	0,706	2,890	4,560	46,230	1,370	56,38	3,610
0,0057	0,0001	0,0008	0,0003	0,0029	0,0014	—	—	—	0,0055	—
67,00	0,275	1,370	0,220	0,355	1,430	2,730	5 3,680	7,890	67,95	—
0,0056	0,0003	0,0024	0,0009	0,0010	0,0011	—	—	—	0,0057	—
64,80	0,330	0,331	0,796	0,667	1,960	3,040	44,440	13,390	64,95	—
0,0136	0,0007	0,0040	0,0002	0,0019	0,0084	—	—	—	0,0117	0,0022
60,00	0,225	0,432	0,678	1,000	1,690	4 170	42,470	10,450	61,11	0,200
0,1040	0,0049	0,0221	0,0104	0,0075	0,0006	—	—	—	0,0455	0,0470
55,20	0,347	0,429	0,602	0,752	420	2,710	28,130	13,470	48,86	8,060
0,0096	0,0021	0,0039	0,0015	0,0015	0,0004	—	—	—	0,0094	—
66,80	0,281	0,297	0,602	0,323	0,780	4,030	41,790	18,840	66,943	—

* В числителе — содержание никеля, %; в знаменателе — железа, %.

Как видно из представленных данных, никель выделяется постепенно при воздействии кислоты, начиная с самой низкой ее концентрации. Полное извлечение никеля наблюдается при обработке магнетита 1 н. HCl. Никель, не перешедший в раствор, соответствует никелю пентландита.

В то же время не происходит растворения самого магнетита, что следует из кинетики перехода в раствор железа. Основное количество железа выделяется только при обработке концентрированной соляной кислотой, т. е. наблюдается картина различного и разного времени растворения соединений никеля и магнетита. Это позволяет утверждать, что никель в магнетите находится в виде

одного самостоятельного или группы соединений. Приуроченность соединений никеля к магнетиту дает повод предполагать об одновременности их образования совместно с магнетитом, а также о возможности нахождения никеля в виде твердого раствора с магнетитом, при распаде которого возникли собственные соединения никеля.

Совместное нахождение магнетита и обнаруженного соединения никеля может указывать также и на родство их химических соединений. Аналогично магнетиту, имеющему состав $Fe^{2+}Fe_2^{3+}O_4$, известен минерал треворит (никель-магнетит) $NiFe_2O_4$. Его химические свойства изучены весьма слабо. Близость теплоты образования, значений энтропии, изобарных потенциалов образования, кристаллической структуры магнетита и треворита (Минералы. Т. 2, вып. 3. М.—Л., 1967) позволяют предполагать, что обнаруженная в магнетите форма нахождения никеля соответствует соединению, близкому к тревориту, или самому тревориту. Не исключена также и возможность существования различных окислов никеля, выделить которые не удалось. В дальнейшем эта группа форм нахождения никеля называется условно «группа никель-треворит».

Для определения никеля-треворита в пробах необходимо было подобрать такой растворитель, который полностью извлекал бы эту форму никеля, не затрагивая других его соединений. После проведения экспериментальных исследований было установлено, что селективным растворителем для выделения никеля-треворита из проб разного состава является 5%-ный раствор гликокола в 1,5н. NaOH (проба обрабатывается в течение 2 ч при температуре $60^\circ C$ и $T:Ж=1:100$), который ранее был предложен для извлечения никеля и других элементов из окисных соединений [58, 91].

Таблица 6

Никель в форме треворита

Номер пробы	Участок	Порода	Содержание никеля, %		
			в пробе	в форме треворита	относительное в форме треворита
4082	Ниж. Мамон, Воронежская обл.	Серпентиниты из зоны окисления	0,0744	0,014	18,2
4093	То же	Серпентинизированные перидотиты	0,0816	0,016	18,3
3	М-ние Аллареченское	Пирротин	3,06	0,4	13,1
4	То же	Гидроокислы железа	1,035	0,0074	0,7
5	"	Ожелезненная морена	0,04	0	0
8	М-ние Мончегорское	Медно-никелевая руда	3,44	0,081	2,7
9	Ниж. Мамон, Воронежская обл.	То же	0,44	0,022	5,0

Пятипроцентный раствор гликоколя не растворяет таких минералов, содержащих никель, как пентландит, пирротин, силикаты никеля, гидроокислы железа и породообразующие силикаты. Таким образом, указанный растворитель (и подобранные условия обработки проб) удовлетворяет требованиям селективного растворителя и может быть использован при выделении никеля-треворита из проб разного состава. В табл. 6 приведены результаты определения никеля в форме треворита в пробах разного состава.

Относительное содержание никеля в группе треворита колеблется от 0 до 18,2% по отношению к общей валовой концентрации.

Минеральные формы нахождения элементов

Группа форм нахождения элементов в виде собственных минералов свинца, молибдена, меди и никеля

В рассматриваемую группу форм включены наиболее распространенные минеральные виды и их группы, где главными элементами являются свинец, молибден, медь и никель:

Свинец	Молибден	Медь	Никель
1. Окись	1. Молибдат железа (ферримолибдит)	1. Окисные соединения (сульфаты, карбонаты, хлориды, силикаты)	1. Сульфаты
2. Сульфаты (англезит)	2. Молибдат кальция (повеллит)	2. Медь металлическая	2. Арсенаты (аннабергит)
3. Карбонаты (церуссит)	3. Сульфид молибдена (молибденит)	3. Вторичные сульфиды (халькозин, ковеллин, борнит)	3. Группа пентландита
4. Фосфаты — арсенаты — ванадаты		4. Первичные сульфиды (халькопирит, кубанит)	4. Группа пирротина
5. Сульфиды (галенит)			5. Силикаты (ревдинскит, гарниерит и др.)

Извлечение свинца, молибдена, меди и никеля, содержащихся в указанных формах, основывалось на их селективном растворении в определенных растворителях, которые для большинства перечисленных форм приведены в работах С. М. Анисимова и Г. Г. Запелова [2], В. В. Доливо-Добровольского и Ю. В. Клименко [38], С. Ю. Файнберга [87], Н. А. Филипповой [90, 91] и других и были использованы указанными авторами для определения минеральных форм макроколичеств этих элементов в рудах и рудных концентрациях.

С целью выяснения возможностей применения известных растворителей для извлечения минеральных форм, содержащихся

в микроколичествах в пробах из ореолов рассеяния, исследовались смеси минералов свинца, молибдена, меди и никеля с гранитами, глинами и другими породами, не содержащими данных элементов. В ходе проводимых экспериментов некоторые из селективных растворителей были заменены, для других были уточнены условия химических процедур. Точность определения отдельных форм составила 5—10%, что соответствует требованиям, предъявляемым к фазовому анализу.

Результаты химического анализа по определению той или иной формы контролировались качественно или количественно путем использования различных методов анализа, применимых в том или ином случае. Полученный способ определения каждой формы изучался на пробах разного состава и оценивались количественные содержания элемента в данной форме.

Ниже приводятся результаты исследований по выделению некоторых минеральных форм нахождения свинца, молибдена, меди и никеля.

Минеральные формы нахождения свинца

Окись свинца PbO. Присутствие свинца в виде окислов в зоне выветривания установлено многими исследователями [84 и др.]. Нами разрабатывался способ определения микроколичеств окиси свинца PbO и не рассматривался вопрос о выделении других окислов свинца. Окись свинца определяется после удаления воднорастворимых, капиллярных и сорбированных форм. В качестве селективного растворителя окиси свинца был использован раствор аминокусусной кислоты — гликоколь, предложенный Н. А. Филипповой и В. А. Коростелевой [90] для выделения окиси свинца в рудах. Этими авторами установлено, что гликоколь не растворяет других соединений свинца.

Степень растворения в гликоколе других соединений свинца, наиболее близких по растворимости к окиси свинца (англезита и церуссита), проверялась на искусственных смесях с гранитом. Растворение англезита и церуссита изучалось в зависимости от концентрации гликоколя, времени и температуры химической обработки.

Было установлено, что наименьший переход свинца в раствор наблюдается при воздействии 2%-ного раствора гликоколя при соотношении Т:Ж=1:100 в течение 1 ч при нагревании на водяной бане (60°С). Количество растворенного свинца составляет соответственно 0,1 и 0,25%, что указывает на практическое отсутствие растворения минералов и является удовлетворительным для выделения окиси свинца гликоколем.

В табл. 7 приведены результаты по определению окиси свинца в пробах некоторых пород и мономинеральных фракциях из различных месторождений.

Свинец в форме окиси

Номер пробы	Участок	Порода	Содержание свинца, %		
			в пробе	в форме PbO	относительное в форме PbO
10	Острику, Эстония	Гидрогетиты	1,4	0,0091	0,65
314	М-ние Иртышское, Рудный Алтай	Псилломеланы	0,573	0,0006	0,1
2112	М-ние Узунжал, Казахстан	Глины	0,18	0,0002	0,13
59a	Мыншукур, Казахстан	Гидроокислы железа	0,0291	0,0017	5,8
68	То же	Кварц	0,01505	0,00006	0,4
58	"	Граниты	0,0072	0,00005	0,7
2	"	Полевые шпаты	0,0042	0,0001	2,8
59	"	Граниты коры выветривания	0,0037	0,00008	2,2
2088	М-ние Узунжал, Казахстан	Глины	0,0025	0,0013	52,0
2073	То же	"	0,0014	0,0002	14,3

Как видно из приведенных данных, содержание свинца в форме окиси достигает тысячных долей процента, составляя десятые доли процента и целые проценты (иногда до 13—52%) от общего содержания свинца в пробах (наиболее часто свинец в виде окиси составляет десятые доли процента). Какой-либо приуроченности окиси свинца к тем или иным литологическим разностям пород не устанавливается.

Сульфат свинца — англезит $PbSO_4$ — довольно распространенный минерал в зоне окисления рудных месторождений. Он выделяется после удаления из проб воднорастворимых, капиллярных и сорбированных форм свинца, а также окиси свинца. В качестве растворителя служит 25%-ный раствор $NaCl$ [87], при воздействии которого образуется воднорастворимое соединение свинца $NaPbCl_3$.

Эффективность растворителя проверялась на искусственных смесях англезита с кварцем, глиной и гетитом (навеска 1 г; отношение Т:Ж=1:100; температура обработки комнатная; время обработки 1 ч).

Были получены следующие результаты:

	Введено свинца, %	Получено свинца, %
Англезит + кварц	0,01	0,0095
Англезит + глина	0,0053	0,005
Англезит + гетит	0,0046	0,0046

Из этих данных следует, что выделение свинца, содержащегося в форме англезита, 25%-ным раствором $NaCl$ удовлетворительно.

Процент расхождения определений находится в пределах точности анализа на свинец.

Для контроля надежности селективного растворения англезита использовался микрокристаллоскопический анализ определения иона SO_4^{2-} , перешедшего в раствор NaCl после растворения $PbSO_4$. Микрокристаллоскопический анализ проводился с помощью электронной микроскопии. Сравнивалось количество Pb^{2+} , определенно-го химическим способом, и SO_4^{2-} , определенного микрокристалло-скопическим анализом.

Было установлено, что порядок содержаний Pb^{2+} и SO_4^{2-} один и тот же, это соответствует соотношению этих ионов в англезите. Таким образом, было подтверждено, что выделенный селективным растворителем свинец принадлежит англезиту.

В табл. 8 приведены некоторые результаты по определению сульфата свинца в различных породах и мономинеральных фрак-циях.

Свинец в форме сульфатов

Таблица 8

Номер пробы	Участок	Порода	Содержание свинца, %		
			в пробе	в форме сульфатов	относительное в форме сульфатов
2033	М-ние Узунжал, Казах- стан	Псилоделаны	12,565	0	0
922	То же	Известняки	1,0228	0,0015	0,1
74	Мыншукур, Казахстан	Гидроокислы железа	0,3252	0,0022	0,6
28	То же	Глины коры выветрива- ния	0,2	0,0002	0,1
42	"	Порфириды	0,09	0,0002	0,2
899	М-ние Узунжал Казах- стан	Песчаники	0,016	0	0
4037в	М-ние Иртышское, Руд- ный Алтай	Слюды (серицит)	0,0081	0,0006	7,4
57	Мыншукур, Казахстан	Суглинки	0,0052	0,0012	23,1
4037	М-ние Иртышское, Руд- ный Алтай	Кварц	0,0045	0	0
2	Мыншукур, Казахстан	Полевые шпаты	0,0042	0,0009	20,9
11	То же	Граниты выветрелые	0,003	0,0004	14,7

Как следует из этих данных, содержание свинца в форме суль-фата колеблется от нуля до тысячных долей процента и достигает десятков процентов от общего содержания свинца в пробах (наиболее часто от десятых долей до первых десятков процентов).

Карбонат свинца — церуссит $PbCO_3$, так же как и сульфат, широко распространен в зоне окисления рудных месторождений. Наибольшее развитие он получает в зоне окисления в карбонатсо-державших породах.

При определении форм нахождения церуссит выделяется после удаления воднорастворимых, в капиллярной влаге, сорбированных форм свинца, а также окиси и сульфата свинца. Растворителем церуссита служит 15% -ный раствор ацетата аммония, содержащего 3% уксусной кислоты [87]. При воздействии указанного растворителя образуется воднорастворимое соединение $Pb(CH_3COO)_2$.

Селективный растворитель для церуссита проверялся на искусственных смесях церуссита с кварцем, глиной, гетитом (навеска смеси 1 г; отношение Т : Ж = 1 : 100; температура обработки комнатная; время обработки 0,5 ч).

Ниже приведены полученные результаты:

	Введено свинца, %	Получено свинца, %
Церуссит + кварц	0,0120	0,0110
Церуссит + глина	0,0027	0,0025
Церуссит + гетит	0,0061	0,0059

Полученные данные свидетельствуют, что выделение свинца в форме церуссита указанным растворителем удовлетворительно.

Содержание свинца в породах и мономинеральных фракциях в этой форме находится в пределах от нуля до тысячных долей процента и составляет от нуля до десятков процентов от общего содержания свинца в пробах (наиболее часто единицы и первые десятки процентов).

Группа фосфатов — ванадатов — хроматов — арсенатов свинца (сокращенно — группа пироморфита) включает относительно большое число минералов свинца, характеризующихся тем, что все они растворяются в селективном растворителе — 25% -ном растворе NaCl, содержащем 0,5% HCl [87]. Эта группа минералов довольно часто встречается в зоне окисления полиметаллических месторождений. Извлечение этой группы форм свинца производится после удаления ранее перечисленных форм, включая карбонат свинца. В результате воздействия выбранного растворителя образуется воднорастворимое соединение $NaPbCl_3$.

Специальной проверки эффективности селективного растворителя для рассматриваемых групп форм не проводилось, и условия обработки сохранены такими, какими они были предложены С. Ю. Файнбергом [87], за исключением тех проб, которые содержат большое количество пирита (>30%), что характерно для проб из рудных участков. Как выяснилось при определении форм нахождения свинца в пробах месторождения Джайрем, в присутствии тонкодисперсного пирита, находящегося в тесном прорастании с пиритом, указанный селективный растворитель не может быть использован в связи с тем, что в нем наблюдается интенсивное растворение галенита. Последнее обстоятельство обусловлено тем, что на границе пирит — галенит возникают электрохимические процессы, в которых пирит играет роль катода, а галенит — растворяющегося анода. Для подавления возникающих электрохимических процессов были проведены специальные исследования с измерением электрод-

ных потенциалов реакций. В результате выполненных наблюдений найдено, что растворителем, удовлетворительно выделяющим группу пироморфита в рудах, является 22,5%-ный раствор NaCl, содержащий 2% аскорбиновой кислоты. Этот растворитель оказался общим для групп карбоната и пироморфита для проб руд типа месторождения Джайрем.

Некоторые примеры определения указанной группы форм свинца в пробах разного состава и мономинеральных фракциях представлены в табл. 9.

Таблица 9

Свинец в группе пироморфита

Номер пробы	Участок	Порода	Содержание свинца, %		
			в пробе	в группе пироморфита	относительное в группе пироморфита
2033	М-ние Узунжал, Казахстан	Псиломераны	12,565	5,41	42,8
10	Острику, Эстония	Гидроокислы железа	1,4	0,325	23,2
922	М-ние Узунжал, Казахстан	Известняки	0,19	0,043	23,2
28	Мыншукур, Казахстан	Глины коры выветривания	0,2	0,025	12,5
42	То же	Порфириды	0,09	0,02	22,2
890	М-ние Узунжал, Казахстан	Известняки	0,027	0,0072	25,8
916	То же	Сланцы известковистые, углисто-глинистые	0,024	0,005	20,8
899		Песчаники	0,0164	0,011	67,0
57	Мыншукур, Казахстан	Суглинки	0,0052	0,0017	32,6

Из приведенных данных видно, что в случае, если минералы этой группы присутствуют в пробах, то количества свинца, как абсолютные, так и относительные, приходящиеся на эту группу, довольно высоки. Относительное содержание свинца в рассматриваемых формах составляет единицы и десятки процентов.

Сульфид свинца — галенит PbS — основной рудный минерал свинца в полиметаллических месторождениях. Из проб сульфид свинца извлекается после удаления ранее рассмотренных форм, включая группу пироморфита. Селективным растворителем для сульфида свинца является нейтральный 25%-ный раствор NaCl, содержащий 60 г/л FeCl₃ [87].

При реакции образуется воднорастворимое соединение свинца NaPbCl₃. Селективный растворитель для галенита был применен к искусственным смесям галенита с кварцем и глиной (навеска смеси — 1 г; соотношение Т:Ж = 1:100; температура обработки —

комнатная; время обработки 12 ч). Выделение галенита этим растворителем удовлетворительное.

Для контроля надежности выделения галенита химическим способом были использованы другие методы. Так, при исследовании аншлифов пирита с подсчетом зерен галенита и последующим пересчетом на количество свинца было установлено, что данные химического и оптического методов определения свинца в форме сульфидов близки между собой.

К ряду проб было применено электрохимическое растворение галенита в паре с пиритом с последующим накоплением ионов свинца в катодной камере электродиалитической ячейки. Как известно [74, 82] и как указывалось выше, во многих электролитах электродный потенциал пирита более положителен, чем у галенита, в связи с чем галенит анодно растворяется в паре с пиритом. Образующиеся ионы свинца в поле тока могут быть сконцентрированы у катодного электрода. Результаты применения описанного приема и сравнение его с другими видами анализа следующие:

Содержание свинца, %:	Номер пробы		
	1	85	233а
в форме сульфида по данным химического анализа	0,051	0,063	0,037
при переходе в электролит	0,055	0,062	Не опр.
при переходе в католиты при электродиализе	0,052	0,065	0,040

Как видно из полученных данных, сульфид свинца различными способами выделяется одинаково. Тем самым можно полагать, что при селективном растворении с удовлетворительной надежностью выделяется свинец в форме галенита.

В табл. 10 приведены некоторые результаты определения свинца в форме сульфида в ряде проб и мономинеральных фракций.

Относительное содержание свинца в форме сульфида колеблется в широких пределах (0—100%). Наиболее часто количество свинца в форме сульфида составляет десятки процентов от общего содержания его в пробах.

Минеральные формы нахождения молибдена

Молибдат железа — ферримолибдит $Fe_2(MoO_4)_3 \cdot 7H_2O$ распространен в зоне окисления молибденовых месторождений. Определяется после удаления воднорастворимых, в капиллярной влаге и сорбированных форм. Селективным растворителем для ферримолибдита является концентрированный аммиак [38]. В результате реакции образуется воднорастворимый молибдат аммония.

Рассматриваемый селективный растворитель опробовался на искусственных смесях с целью определения степени извлечения ферримолибдита. Смеси готовились с использованием гранита (навеска смеси 1 г; температура обработки 70°C; время обработки

Свинец в форме сульфидов

Номер пробы	Участок	Порода	Содержание свинца, %		
			в пробе	в форме сульфидов	относительное в форме сульфидов
2033	М-ние Узунжал, Казахстан	Псилоделаны	12,565	0,0024	0,02
882	М-ние Кок-Забой, Казахстан	Скарны с сульфидами	2,38	2,3	97,6
10	Острику, Эстония	Гидроокислы железа	1,4	0	0
922	М-ние Узунжал, Казахстан	Известняки	0,19	0,076	40,0
74	Мыншукур, Казахстан	Гидроокислы железа	0,3252	0,005	1,5
28	То же	Глины	0,2	0,015	7,5
42	"	Порфириды	0,09	0,028	31,1
874	М-ние Кок-Забой, Казахстан	Микрограниты	0,0378	0,03	80,0
31	М-ние Иртышское, Рудный Алтай	Пириты	0,03	0,03	100,0
890	М-ние Узунжал, Казахстан	Известняки	0,027	0,012	43,2
916	То же	Сланцы известковистые, углисто-глинистые	0,024	0,01	41,6
11	Мыншукур, Казахстан	Граниты выветрелые	0,003	0,001	33,3
4037в	М-ние Иртышское, Рудный Алтай	Слюды (серицит)	0,0081	0,007	86,5

4 ч; соотношение Т:Ж=1:100). Результаты наблюдений следующие:

Состав смеси	Ферримолибдит + гранит
Содержание молибдена, %:	
введено	0,00045
получено	0,00037

Из приведенных данных следует, что извлечение молибдена из ферримолибдита с помощью аммиака вполне удовлетворительное.

В качестве контрольного метода надежности выделения ферримолибдита использовалась оптическая микроскопия.

В иммерсионных препаратах проб, в которых химическим способом был установлен ферримолибдит, были найдены минералы с оптическими константами, отвечающими ферримолибдиту: $N_g > 1,777$, $N_p = 1,764$, $N_g - N_p = 0,11$, оптически положительный, удлинение по N_g , плеохроизм: N_p — слабо-желтый, N_g — желтый. Таким образом, присутствие молибдена в форме молибдата железа независимо подтверждено при оптическом анализе минералов в пробе.

В пробах и мономинеральных фракциях абсолютная концентрация молибдена в форме ферримолибдита весьма мала и измеряется в основном в десятитысячных долях процента (за редкими исключениями, когда она равна сотым долям). Относительные количества молибдена в рассматриваемой форме составляют десятки доли процента и иногда первые проценты.

Молибдат кальция — повеллит CaMoO_4 довольно заметно распространен в зоне окисления молибденовых месторождений. В пробах определяется после удаления всех описанных выше форм молибдена, включая ферримолибдит. В качестве селективного растворителя используется 15%-ный раствор карбоната натрия [38], при воздействии которого образуется растворимое соединение молибдена Na_2MoO_4 .

Карбонат натрия как селективный растворитель для повеллита был опробован при растворении микроколичеств последнего в смеси с гранитом (навеска 1 г; время обработки при кипячении 2 ч; соотношение Т:Ж=1:100). Получены следующие результаты:

Состав смеси	Повеллит + гранит
Содержание молибдена, %:	
введено	0,0019
получено	0,00188

Из приведенных данных видно, что молибден повеллита удовлетворительно извлекается карбонатом натрия.

В пробах и мономинеральных фракциях содержание молибдена в этой форме довольно низкое — от нуля до тысячных долей процента, при относительной концентрации до десятых и редко целых процентов.

Сульфид молибдена — молибденит MoS_2 — главный рудный минерал молибденовых месторождений. В пробах определяется после удаления всех ранее рассмотренных форм, включая повеллит и Fe-формы. В качестве селективного растворителя применяется сумма кислот (азотной, соляной и серной), которые обеспечивают образование воднорастворимых соединений молибдена. Применение царской водки способствует интенсивному окислению четырехвалентного молибдена в шестивалентный, сернокислые соли которого хорошо растворимы.

Упомянутый селективный растворитель был применен к искусственной смеси микроколичеств молибденита с гранитом (навеска 1 г; кипячение в царской водке при добавлении серной кислоты 1:1 и выщелачивание 3%-ной серной кислотой). Полученные экспериментальные данные указывают, что микроколичества молибденита практически полностью переходят в раствор при такой обработке и точность определения их удовлетворительная.

Для контроля выделения молибденита химическим путем привлекалась оптическая и электронная микроскопия. В пробах гранодиоритов, взятых из ореолов рассеяния молибденового месторождения Каратас IV, химическим способом был определен молибден

в форме молибденита в количествах $9 \cdot 10^{-4}$ — $1 \cdot 10^{-2}$ %. В этих же пробах в шлифах были обнаружены таблитчатые выделения молибденита с размерами зерен в сотые—десятые доли (и менее) миллиметра.

Таблица 11

Молибден в форме молибденита

Номер пробы	Месторождение	Порода	Содержание молибдена, %		
			в пробе	в форме сульфида	относительное в форме сульфида
1420	Каратас, Казахстан	Гидроокислы железа	0,3872	0,0015	0,4
119	То же	То же	0,269	0,074	27,5
785	"	Гранодиориты с сульфидами	0,1006	0,1	99,4
1457	Вост. Коуирад, Казахстан	Граниты с сульфидами	0,0031	0,003	96,6
793	Каратас, Казахстан	Гранодиориты	0,03	0,03	99,9
1474	Вост. Коуирад, Казахстан	Граниты	0,022	0,022	100
113	Каратас, Казахстан	Гидроокислы железа	0,0089	0,00009	1,0
403	То же	Глины	0,0055	0,0006	10,9
794	"	Кварц	0,005	0,005	99,6
812	"	Полевые шпаты	0,0037	0,0036	97,6
396	"	Суглинки	0,0009	0	0
434	"	Граниты выветрелые	0,00025	0	0

Электронная микроскопия для определения молибденита была применена в варианте микродифракции, при которой получают точечные электронограммы от отдельных монокристаллов. Исследования проводились на японском электронном микроскопе jEM-5v. Предварительно готовились эталонные препараты для размера зерен 1 мкм и затем проводилось сравнение с препаратами из проб, в которых был определен молибденит химическим путем. Молибденит проявляется на электронограммах характерным гексагональным узором, образующимся за счет отражательных рефлексов от плоскости совершенной спайности (0001). Указанные узоры легко распознаются среди других точечных электронограмм. Исследования проводились на пробах, в которых содержание молибдена в форме молибденита находилось в пределах от тысячных долей до целых процентов. Исследовались пробы с содержанием молибдена в форме молибденита 1,7, 0,07 и 0,03%.

По частоте встречаемости гексагональных узоров во всем препарате можно было оценить порядок содержания молибденита. Сравнение данных, полученных химическим путем и с помощью электронной микроскопии, показало, что порядок содержания молибденита в исследованных пробах один и тот же.

Указанными наблюдениями как в аншлифах, так и препаратах под электронным микроскопом были подтверждены результаты определения молибденита химическим анализом.

Количества молибдена в форме молибденита, определенные химическим способом в природных пробах и мономинеральных фракциях, приведены в табл. 11.

В коренных неветрелых породах молибден почти полностью содержится в форме молибденита. В выветрелых породах и рыхлых отложениях содержание молибдена в форме молибденита колеблется в пределах от нуля до десятых долей процента при относительном содержании 0—100%.

Минеральные формы нахождения меди

Окисные соединения меди. Эта группа форм включает в себя карбонаты, сульфаты, силикаты, окислы меди и некоторые хлориды меди. Окисные соединения меди определяются после удаления воднорастворимых, капиллярных и сорбированных форм.

В результате исследований было установлено, что селективным растворителем для окисных соединений в силикатных породах кислого состава является раствор, содержащий 3% серной кислоты + бензамид (1%-ный раствор) + 0,5% аскорбиновой кислоты. Для тех же пород, но содержащих пирит, количество аскорбиновой кислоты должно быть уменьшено до 0,005%.

Бензамид употребляется в качестве ингибитора для предотвращения растворения металлической меди [99], аскорбиновая кислота — в качестве восстановителя для подавления окислительных свойств трехвалентного железа. В силикатных породах ультраосновного состава, которые, как правило, содержат пирротин, медь в группе окисных соединений непосредственно не определяется. Это связано с тем, что продукты растворения пирротина в избранном растворителе переводят в раствор другие соединения меди и одновременно способствуют возникновению новых. Медь в сумме окисных соединений в пробах ультраосновных пород получается расчетным путем. Она вычисляется по разности между количеством меди, содержащейся в сумме окисных соединений и металлической меди, и количеством меди в форме металлической, которая определяется независимо.

При подборе селективных растворителей использовались искусственные смеси различных окисных минералов меди и изучалась растворимость в них других ее соединений. При этом одним из вспомогательных способов при подборе селективных растворителей являлось изучение окислительно-восстановительных потенциалов сред протекающих реакций в бессульфидных пробах и в пробах, содержащих пирит. Поскольку присутствие пирита обычно понижало Eh реакций, то для повышения его уровня количество восстановителя (аскорбиновой кислоты) было уменьшено до 0,005%.

Этот растворитель использовался для проб с содержанием пирита не более 30%. При более высокой концентрации пирита в силикатных пробах кислого состава окисные соединения могут быть определены только расчетным путем (по разности между валовой концентрацией и суммой остальных фаз).

Результаты воздействия селективного растворителя на различные искусственные смеси приведены ниже (навеска 1 г; соотношение Т:Ж=1:100; время обработки при кипении 15 мин).

	Введено меди, мкг	Получено меди, мкг	Расхождение результатов, мкг	%,
Кварц + азурит	200	201	1	0,5
Кварц + малахит	210	211	1	0,5
Кварц + куприт	150	149	1	0,6
Кварц + азурит (200) + медь металлическая (100)	300	202	2	1,0
Кварц + азурит (200) + халькозин (450) + халькопирит (500)	1150	202	2	1,0
Кварц + пирит (25%) + азурит	200	201	1	0,5

Как видно из приведенных данных, предложенный растворитель для силикатных пород кислого состава обладает хорошими селективными свойствами и не переводит в раствор других соединений меди.

Содержание меди в этой группе форм в породах находится в десятитысячных — сотых долях процента и относительное содержание колеблется от десятых долей до 100%. Наибольшее количество меди в рассматриваемой форме наблюдается в рыхлых отложениях, породах зоны выветривания и интенсивно метаморфизованных.

Медь металлическая в природных условиях встречается в зоне окисления и вторичного сульфидного обогащения медных месторождений. Медь в этой форме определяется после удаления всех ранее перечисленных ее форм, включая группу окисных.

В качестве селективного растворителя используется 15%-ный раствор бикарбоната аммония.

При выделении металлической меди из проб, содержащих пирит, в раствор бикарбоната аммония добавляется 2 капли 0,1%-ного раствора (на 100 мл) $KMnO_4$. Необходимость последнего установлена при измерении Eh реакций в пробах без пирита и с пиритом.

Результаты по применению этого растворителя к искусственным смесям и природным пробам с добавкой меди металлической (навеска 1 г; соотношение Т:Ж=1:100, температура обработки комнатная; время обработки при перемешивании 1,5 ч) показали, что растворитель удовлетворительно извлекает металлическую медь, не затрагивая других соединений. Примеры определения металлической меди в пробах разного состава приведены в табл. 12.

Как видно из представленных данных, содержание меди в форме самородного металла невелико (от десятитысячных до тысячных

Медь металлическая

Номер пробы	Месторождение	Порода	Содержание меди, %		
			в пробе	в форме металла	относительное в форме металла
105	Ортоайви, Кольский п-ов	Филлиты	1,2655	0,00576	0,4
4082	Ниж. Мамон, Воронежская обл.	Аргиллиты	0,0435	0,0009	2
224	Ортоайви, Кольский п-ов	Перидотиты	0,042	0,0006	1,4
329	То же	Алевролиты	0,023	0	0
4568	Ниж. Мамон, Воронежская обл.	Серпентиниты	0,023	0,00254	11,0
4076	То же	Песчаники	0,0195	0,0003	1,5
3156	Коунрадское рудное поле, Казахстан	Суглинки	0,0146	0,0008	5,5
287	Ортоайви, Кольский п-ов	Диабазы	0,0131	0,00016	1,2
264	То же	Песчаники	0,012	0,0002	1,6
4531	Ниж. Мамон, Воронежская обл.	Серпофиты	0,0111	0	0
3385a	Коунрадское рудное поле, Казахстан	Суглинки	0,0099	0,00016	1,61
308	Ортоайви, Кольский п-ов	Габбро	0,0094	0,00016	1,7
3162	Коунрадское рудное поле, Казахстан	Граниты	0,0082	0,0005	6,1

долей процента) и составляет от общей валовой концентрации первые единицы процентов.

Вторичные сульфиды меди основное развитие получают в зоне вторичного сульфидного обогащения и встречаются также в других участках пород. В эту группу форм входят следующие сульфиды меди: халькозин, дигенит, борнит, ковеллин, валлеринит, блеклые руды, которые объединены не по генетическому смыслу, а с учетом характера их взаимодействия с селективными растворителями. Медь в форме вторичных сульфидов определяется после удаления других рассмотренных форм, включая медь металлическую.

В качестве селективного растворителя для группы вторичных сульфидов меди служат растворы тиомочевины различной концентрации (6%-ный раствор, подкисленный серной кислотой до $pH=2,5$ [95] для проб без пирротина, и 10%-ный раствор, подкисленный уксусной кислотой для проб с пирротинном), обработка которой ведется при 80—100°С в течение 40 мин (при 6%-ной тиомочевине) и при комнатной температуре в течение 1 ч 15 мин (при 10%-ной тиомочевине). Последний растворитель и условия обработки проб подбирались специально, поскольку пирротин, содержащийся в пробах, растворяется в горячем растворе тиомочевины, подкисленном серной кислотой, что в свою очередь резко изменяет процессы растворения вторичных сульфидов меди.

Полнота извлечения вторичных сульфидов и влияние растворителя на последующие формы нахождения меди устанавливались на ряде искусственных смесей с добавкой соответствующих минералов.

	Введено меди, мкг	Получено меди, мкг	Расхождение результатов, %
Кварц + халькозин	350	348	0,6
Кварц + борнит	336	334	0,6
Кварц + халькозин + борнит + халькопирит + энаргит	686	684	0,3
Пирит + халькозин + халькопирит	350	351	0,3

Как показывают приведенные данные, извлечение вторичных сульфидов выбранным растворителем вполне удовлетворительно и характеризуется хорошей селективностью.

В качестве независимого метода для подтверждения правильности выделения меди в форме вторичных сульфидов был использован рентгеноскопический анализ. Полученные данные совпадают при исследовании проб химическим путем и рентгеноскопией.

Примеры количественного определения меди в группе форм вторичных сульфидов в различных породах приведены в табл. 13.

Таблица 13

Медь в форме вторичных сульфидов (халькозин, ковеллин, борнит)

Номер пробы	Месторождение	Порода	Содержание меди, %		
			в пробе	в форме вторичных сульфидов	относительное в форме вторичных сульфидов
105	Ортоайви, Кольский п-ов	Филлиты	1,2655	0,0223	1,7
4504	Ниж. Мамон, Воронежская обл.	Перидотиты	0,4565	0,015	3,3
4082	То же	Аргиллиты	0,0435	0,0029	6,6
224	Ортоайви, Кольский п-ов	Перидотиты	0,042	0,0028	6,6
4568	Ниж. Мамон, Воронежская обл.	Серпентиниты	0,023	0	0
287	Ортоайви, Кольский п-ов	Диабазы	0,0131	0,0014	11,0
264	То же	Песчаники	0,01196	0,0022	18,4
4531	Ниж. Мамон, Воронежская обл.	Серпофиты	0,01106	0,00126	11,4
3375	Коунрадское рудное поле, Казахстан	Граниты	0,0039	0,00064	16,4
4561	Ниж. Мамон, Воронежская обл.	Глины	0,0027	0	0

Содержание меди в группе вторичных сульфидов составляет десятитысячные — сотые доли процента, относительные ее количества к общей концентрации меди в пробах достигают первых десятков процентов (и в редких случаях уменьшаются до нуля).

Первичные сульфиды меди. В эту группу форм включены халькопирит, энаргит, кубанит. Медь в указанных минералах опреде-

ляется после удаления других рассмотренных выше форм. Перечисленные минералы растворяются в смеси кислот (аналогично растворению молибденита). При воздействии выбранного растворителя на искусственные смеси и природные пробы, в которые были введены халькопирит и энаргит, получены удовлетворительные результаты при расхождении данных на 0,5—5,5%. В качестве подтверждающего метода был использован рентгеноскопический анализ, при помощи которого в пробах были установлены халькопирит, кубанит и энаргит.

Примеры определения меди в группе форм первичных сульфидов в породах разного состава приведены в табл. 14.

Таблица 14

Медь в форме первичных сульфидов (халькопирит, энаргит)

Номер пробы	Месторождение	Порода	Содержание меди, %		
			в пробе	в форме первичных сульфидов	относительное в форме первичных сульфидов
105	Ортоайви, Кольский п-ов	Филлиты	1,2655	1,23	97,3
115	Каратас, Казахстан	Гидроокислы железа	1,2048	0,005	0,4
4504	Ниж. Мамон, Воронежская обл.	Перидотиты	0,4565	0,384	84,3
116	Каратас, Казахстан	Глины	0,1332	0,0288	21,6
201	То же	Суглинки	0,0618	0,00045	0,7
3519	Тесиктас, Казахстан	Сланцы хлоритовые выветрелые	0,0544	0,0028	5,1
4082	Ниж. Мамон, Воронежская обл.	Аргиллиты	0,0435	0,0245	56,3
224	Ортоайви, Кольский п-ов	Перидотиты	0,042	0,038	90,5
4568	Ниж. Мамон, Воронежская обл.	Серпентиниты	0,023	0,005	21,7
3549	Тесиктас, Казахстан	Спилиты выветрелые, ожелезненные	0,0164	0,0016	9,7

Как следует из таблицы, содержание меди в рассматриваемой группе форм колеблется от десятитысячных долей до целых процентов, относительное — от десятых долей до 90%. Наибольшее количество минералов этой группы находится в коренных невыветрелых породах и наименьшее — в рыхлых отложениях и выветрелых коренных породах.

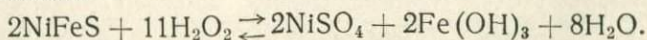
Минеральные формы нахождения никеля

* *Сульфаты и арсенаты никеля.* Минералы этих групп редки и встречаются в зоне окисления медно-никелевых месторождений. Для выделения указанных соединений никеля использовались изве-

стные растворители, применяемые при фазовом анализе руд [87]. Растворитель содержит 5 г ацетата аммония и 0,5 г сульфата натрия на 100 мл раствора. Для растворения арсенатов [известен минерал аннабергит $\text{Ni}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$] применяется 25%-ный NH_4OH . Воздействие концентрированного аммиака на аннабергит оценивалось под микроскопом на образцах месторождения Ждановское. Аннабергит, развитый в тонких пленках по трещинам ультраосновных пород, растворился в течение 1,5 ч при комнатной температуре. На ревинскит и пентландит указанные растворители действия не оказывают. Извлечение сульфидов и арсенатов никеля производится из проб после выделения никеля в воднорастворимых и содержащихся в капиллярной влаге форм никеля.

Сульфаты и арсенаты никеля присутствуют в пробах в весьма малых количествах, в пределах 1—2% (редко до 6—11%), абсолютные концентрации достигают тысячных долей процента.

Сульфидные формы никеля. Среди сульфидов никеля известно большое количество соединений, химические свойства которых изучены весьма недостаточно. Никель, содержащийся в общей группе сульфидов — сумме сульфидов, достаточно удовлетворительно извлекается при воздействии растворителя, предложенного С. Ю. Файнбергом [87], — перекисью водорода с последующей обработкой пробы горячим раствором цитрата аммония. Последний добавляется для растворения гидроокислов железа, образующихся в ходе реакции



Никель суммы сульфидов извлекается после удаления никеля, содержащегося в воднорастворимых, сорбированных и окисных группах форм. В указанном выше растворителе силикаты никеля не растворяются.

Была предпринята попытка выделить никель, содержащийся в двух разных группах сульфидов, заметно отличающихся по своим химическим свойствам, но обладающих близостью внутри каждой группы. Эти группы названы по главным входящим в них минералам: никель в группе пентландита и никель в группе пирротина. Вторая группа сульфидов является химически менее устойчивой, чем первая. Возможно, что она представлена в основном такими «слабыми» в химическом отношении сульфидами, как никелин и миллерит. К группе пентландита, возможно, принадлежит и бравоит. Положение виоларита не ясно.

Выделение наиболее химически устойчивой группы сульфидов никеля — группы пентландита — потребовало предварительного удаления силикатов никеля и никеля группы пирротина, поскольку указанные группы форм растворяются в селективном растворителе для группы пентландита. Обе перечисленные группы никеля растворяются в 5%-ном растворе H_2SO_4 .

Группа пентландита. Главный минерал — пентландит FeNiS — основной рудный минерал никеля в сульфидных месторождениях.

Из проб пентландит извлекается после удаления никеля группы воднорастворимых форм, треворита, силиката и пирротина. Селективным растворителем является растворитель состава: 40 мл H_2O_2 + 80 мл двухзамещенного 1 н. цитрата аммония [47]. Проба обрабатывается в течение 2 ч при комнатной температуре. Введенный в различные природные смеси пентландит удовлетворительно извлекается указанным растворителем. При содержании никеля выше 0,2% пробы необходимо обрабатывать растворителем дважды. В табл. 15 приведены некоторые результаты определения никеля в группе пентландита в пробах разного состава. Как видно из результатов анализов, содержание никеля в группе пентландита колеблется в широких пределах (от тысячных долей процента в породах до целых процентов в рудах), составляя единицы и десятки процентов от валовой концентрации. В медно-никелевых рудах количество никеля в указанной группе достигает 80% и более.

Таблица 15

Никель в группах пентландита и пирротина

Номер пробы	Участок	Порода	Содержание никеля, %				
			в пробе	в группе пентландита	относительное в группе пентландита	в группе пирротина	относительное в группе пирротина
4082	Ниж. Мамон, Воронежская обл.	Серпентиниты из зоны окисления	0,077	0,011	14,3	0,007	10,1
4093	То же	Серпентинизированный перидотит	0,0853	0,058	68,0	0,0076	8,9
—	"	Медно-никелевая руда	0,44	0,284	64,5	0,13	29,5
—	М-ние Мончегорское	То же	3,0151	2,47	81,5	0,68	13,0
—	М-ние Камми-Киви	"	5,224	4,21	80,9	0,42	13,9
1	Аллареченский	Метаморфизованные ультраосновные породы	0,2734	0,12	44,0	0,1262	46,9
120	М-ние Ортоайви, Кольский п-ов	Перидотиты	0,2	0,108	54,0	0,014	7,0
117	То же	Габбро	0,025	0,0075	30,0	0,0029	11,6
125	"	Филлиты	0,21	0,075	35,8	0,0353	16,8

Группа пирротина. Попытка выделить никель в группе пирротина в чистом виде не увенчалась успехом. Так, известно, что пирротин растворяется в 5%-ном растворе H_2SO_4 и 1 н. HCl [57]. Наши данные показали аналогичные результаты.

Вместе с тем в этих же растворителях растворяются и силикаты никеля, не оказывая воздействия на пентландит:

	Валовое содержание никеля, %	Обработка	
		1 н. HCl	5% H ₂ SO ₄
Кварц + ревдинскит	0,0580	0,0560	0,0580
Кварц + гарниерит	0,0540	0,0510	0,0480

Следовательно, целесообразно выделить совместно никель пирротина и никель силиката раствором 5% H₂SO₄ или 1 н. HCl. Однако в растворителе для суммы сульфидов силикаты никеля не растворяются. Поэтому, независимо выделив никель суммы сульфидов обработкой пробы перекисью водорода и цитратом аммония и никель пентландита (последний выделяется в чистом виде, если предварительно растворить в 5%-ной H₂SO₄ пирротин и силикаты никеля), можно расчетным путем определить количество никеля, приходящегося на группу пирротина:

$$Ni_{\text{сульфидов}} - Ni_{\text{пентландита}} = Ni_{\text{пирротина}}$$

В табл. 15 приведены некоторые результаты определения никеля группы пирротина в пробах разного состава. Данные показывают, что содержание никеля в группе пирротина составляет тысячные и десятые доли процента и относительно валовой концентрации колеблется от 2 до 65%.

Формы нахождения свинца, молибдена, меди и никеля в виде собственных силикатов и изоморфных примесей в пороодообразующих силикатах

Группа собственных силикатов указанных элементов имеет наибольшее значение для никеля, поскольку известно широкое распространение его силикатов (гарниерит, ревдинскит и др.), являющихся главными рудными минералами месторождений никеля в корках выветривания. Силикаты других элементов (свинца и меди) существенно меньше распространены. Аламосит — силикат свинца — очень редкий минерал, его выделение химическим путем нами не исследовалось. Наиболее распространенный силикат меди — хризоколл — обладает высокой растворимостью и выделяется совместно с группой окисных форм.

Изоморфное вхождение свинца, молибдена, меди и никеля в пороодообразующие силикаты отмечается многими исследователями.

После выделения всех рассмотренных выше форм нахождения свинца, молибдена, меди и никеля в остатке проб, представленных главным образом силикатами, содержится некоторое количество изучаемых элементов. Извлечение оставшихся количеств свинца, меди, молибдена и никеля возможно только при растворении сохранившихся силикатов. Последнее позволяет считать, что рассматриваемые количества элементов тесно связаны с кристаллической решеткой силикатов и, по-видимому, входят в нее как составляющие компоненты.

Силикаты обладают различной растворимостью. Часть их растворяется в смеси кислот (соляной, азотной, серной) — это и некоторые полевые шпаты (первая группа). Остальные же (вторая группа) разрушаются только в плавиковой и хлорной кислотах или при сплавлении с содой, или в сумме кислот в присутствии бифторида аммония. Поскольку сульфидная форма молибдена и меди выделяется при обработке проб смесью кислот, постольку эти элементы, изоморфно входящие в первую группу силикатов, определяются вместе с сульфидами и не могут быть выделены самостоятельно. Изоморфное вхождение свинца и никеля в обе группы силикатов и молибдена и меди во вторую группу силикатов может быть обнаружено после удаления всех ранее перечисленных форм нахождения изучаемых элементов. Остаток пробы или разлагается смесью плавиковой и хлорной кислот при нагревании, или обрабатывается соляной, азотной и серной кислотами с последующим доплавлением остатка или при добавлении бифторида аммония. После выщелачивания растворенных солей в фильтре определяется интересующий элемент. При такой обработке содержащиеся в силикатах элементы полностью переходят в раствор.

В указанные растворители переходят те количества свинца, молибдена и меди, которые находятся в изоморфном состоянии в силикатах. Для никеля же характерно также растворение и собственных силикатов (растворитель — сумма кислот в присутствии бифторида аммония). Поэтому при растворении остатка после выделения никеля в сумме сульфидов определяется суммарное количество никеля, содержащееся в составе собственных силикатов и изоморфно входящее в породообразующие силикаты (в том числе серпентины, хлориты и т. д.).

Для изучения изоморфного состояния свинца, молибдена и меди в силикатах, а также в виде силикатов никеля были взяты породы разного состава и мономинеральные фракции, в которых после удаления других форм определялась силикатная форма интересующих элементов. Результаты выполненных определений приведены в табл. 16.

Как видно из приведенных данных, абсолютная концентрация свинца, молибдена и меди в форме изоморфной примеси в силикатах весьма мала и составляет стотысячные — десятитысячные доли процента. Часто эта форма отсутствует. Относительное содержание элементов в этой форме колеблется от нуля и сотых долей процента до первых единиц. В редких случаях имеют место десятки и даже 100%, когда другие формы нахождения этих элементов отсутствуют. Для всех трех элементов отмечается тенденция увеличения относительного содержания в рассматриваемой форме по мере уменьшения абсолютных концентраций элементов в пробах. Это обстоятельство, по-видимому, вызвано тем, что чем меньше абсолютная концентрация, тем, следовательно, меньшим было влияние рудных процессов и тем в большем соотношении находится элемент в изоморфном вхождении в силикаты, а не в рудные мине-

Свинец, молибден, медь и никель в виде изоморфной примеси в силикатах

Номер пробы	Участок	Порода	Содержание металлов, %		
			в пробе	в силикатах	относительное в силикатах
Свинец					
28	Мыншукур, Казахстан	Глины	0,2	0	0
42	То же	Порфириты	0,09	0	0
4037в	М-ние Иртышское, Рудный Алтай	Слюды (серицит)	0,0081	0,00015	1,8
97	Мыншукур, Казахстан	Кварц	0,0056	0	0
57	То же	Суглинки	0,0052	0	0
59г	"	Полевые шпаты	0,0045	0,00004	0,98
11	"	Граниты	0,003	0	0
12	"	Гранодиориты выветрелые	0,0011	0	0
Молибден					
121	М-ние Каратас, Казахстан	Гранодиориты выветрелые	0,28	0,0001	0,04
350	То же	Суглинки	0,2	0,0001	0,05
1116	"	Кварцевые порфиры	0,0376	0,00005	0,13
1101	"	Гранодиориты	0,0308	0,0001	0,3
219	"	Глины	0,01	0,00008	0,4
794	"	Кварц	0,005	0,00002	0,4
812	"	Полевые шпаты	0,0037	0,0001	2,7
Медь					
3541	М-ние Тесиктас, Казахстан	Диабазовые порфириты	0,3972	0,0001	0,02
3547	То же	Сланцы кварцево-хлоритовые	0,1471	0,0001	0,07
3548	"	Спилиты	0,0316	0,0003	0,95
3555	"	Алевролиты	0,0242	0,00024	1,0
3564	"	Спилиты окремненные	0,0203	0,0003	1,5
Никель					
4082	Ниж. Мамон, Воронежская обл.	Серпентиниты из зоны окисления	0,077	0,009	11,7
4093	То же	Серпентинизированный перидотит	0,0853	0,0031	3,6
4104	"	То же	0,0192	0,004	20,8
—	"	Медно-никелевая руда	0,44	0,0031	0,7
	М-ние Камми-Киви	То же	5,2240	0,0270	0,5
	М-ние Мончегорское	"	3,0151	0,0380	1,2
1	Алареченский	Метаморфизованные ультраосновные породы	0,2734	0,0272	10,0
44	"	То же	0,2042	0,1190	58,3
121	М-ние Ортоайви, Кольский п-ов	Перидотит	0,2400	0,1100	41,6
117	То же	Габбро	0,0164	0,0103	62,7
124	"	Филлиты	0,2070	0,0760	36,2

ралы. Что касается никеля, то его относительное содержание в данной форме в рудах достигает десятых долей процента.

Изоморфное состояние рудных элементов в силикатах различными исследователями объясняется с разных точек зрения. В. И. Лебедев [51] вхождение свинца в калиевые полевые шпаты рассматривает как результат энергетического сходства $KAlSi_3O_8$ с $PbAl_2Si_2O_{16}$, которое выражается в энергетической выгоде образования силикатов калия и свинца по сравнению с образованием окислов этих элементов. Л. В. Таусон [86] исходит из близости ионных радиусов K^+ и Pb^{2+} (1,33 и 1,32 Å), что обуславливает накопление свинца в полевых шпатах. По представлениям некоторых исследователей молибден в полевых шпатах замещает кальций, алюминий и кремний. П. Курода и Э. Санделл [49] указывают на корреляционную зависимость между количеством молибдена и кремния и соответственно алюминия как аналога кремния. Вхождение молибдена в плагиоклазы объясняется Н. В. Беловым [19] особенностями строения электронной оболочки Mo^{4+} , которая требует шестерной координации в виде тригональной призмы. В структуре плагиоклазов искаженные кубы кальция могут быть разделены на две тригональные призмы, в которых и размещается молибден. Другие исследователи указывают на корреляцию молибдена с калием и натрием, наблюдаемую в щелочных породах. Медь, как предполагают Э. Б. Санделл и С. С. Голдич [76], может входить в железо-магниево-силикаты, замещая железо, а также в монтмориллонит, замещая алюминий в октаэдрических позициях [100]. Нахождение изучаемых элементов в силикатах может быть рассмотрено также с точки зрения ионно-атомных, ионных орбитальных радиусов, характера связи и других характеристик. Остановимся на указанных характеристиках свинца, молибдена и меди.

Как известно, кислород в силикатах однозаряден и одновалентен [50, 51]. Представление об отрицательно однозарядном состоянии кислорода в последнее время получило прямое экспериментальное подтверждение [18, 53]. В минералах, где преобладают изолированные тетраэдры (например, в ромбических пироксенах) и где строение электронной оболочки кремния Si^{++++} , зарядная связь кислорода насыщается магнием, железом, титаном и другими элементами. Нахождение свинца в этой группе соединений может быть, по-видимому, объяснено сходством строения электронных оболочек кремния и свинца (они находятся в одной группе) и близостью потенциалов ионизации, в связи с чем свинец может замещать кремний в кремнекислородных тетраэдрах и имеет строение внешней оболочки электронов Pb^{++++} , т. е. ковалентную связь с кислородом. В самом деле, при избытке в системе элементов, легко отдающих свои электроны кислороду до насыщения его состояния O^- , кислород за счет второго электрона будет искать элементы, которые могут дать энергетически выгодные ковалентные

связи [52]. В этих случаях свинец может играть одинаковую роль с кремнием, так как их потенциалы ионизации близки:

	J_I	J_{II}	J_{III}	J_{IV}
Свинец	7,41	15,03	31,93	39,0
Кремний	8,15	16,34	33,46	45,13

Вхождение же молибдена и меди не может рассматриваться с этих позиций, так как подобного сходства в электронных оболочках и потенциалах ионизации $J_I—J_{IV}$ нет. Вместе с тем, по-видимому, возможно замещение молибденом Mo^{4+} катионов, находящихся в силикатах в октаэдрических позициях. Ионно-атомные радиусы молибдена (1,52 Å) близки к таковым магния (1,60) и титана (1,48). У молибдена и титана близки также и значения потенциалов ионизации $J_I—J_{IV}$.

То же самое следует сказать и о меди, которая в двухвалентном состоянии имеет близкие ионно-атомные радиусы (1,47 Å) с магнием и железом.

Эти же соображения можно распространить и на другие силикаты, где катионов меньше и внешняя оболочка кремния имеет вид Si^{+4} (цепочки и кольца — амфиболы, пироксены). В этом случае только свинец может иметь сходство в электронных оболочках с кремнием (Pb^{+4}). Он также может замещать и алюминий, когда последний находится на месте кремния (Al^{+3}). В полевых шпатах свинец, по-видимому, двухвалентен и потому, имея сходные ионно-атомные радиусы, может замещать калий. Молибден в полевых шпатах, как полагает Н. В. Белов, изоморфен с кальцием. В минералах глин Mo^{6+} может замещать Al^{3+} благодаря их сходству в ионно-атомных радиусах (1,52 и 1,43 Å). Что касается меди, то нахождение ее в этих группах силикатов может быть объяснено изоморфным замещением Fe^{2+} и Al^{3+} , находящихся в октаэдрических пустотах и имеющих ионную связь. Существуют также и самостоятельные соединения свинца и меди с кремнекислородными тетраэдрами — это аламосит — силикат свинца, хризокolla и медмонтит (медный монтмориллонит) — силикаты меди, в которых эти элементы являются главными катионами.

Рассмотрев вхождение свинца, молибдена и меди в силикаты с изложенных выше позиций, можно заключить, что свинец может в них замещать как кремний в кремнекислородных тетраэдрах (Si^{+4} , Si^{+3}), вступая в ковалентную и ионную связь с кислородом, так и некоторые элементы, находящиеся в октаэдрах, например калий. Молибден и медь охотнее располагаются в октаэдрических пустотах, замещая ряд элементов, с которыми имеется сходство в ионно-орбитальных радиусах и потенциалах ионизации.

Приведенные данные по нахождению свинца, молибдена и меди в форме изоморфного вхождения в силикаты указывают на одновременность образования силикатов и данной формы нахождения рудных элементов. Поскольку открываемые в этой форме концентрации свинца, молибдена и меди очень низки, то эта форма для

поисков соответствующих руд свинца, молибдена и меди имеет лишь косвенное значение и должна определяться лишь при специальных исследованиях, когда необходимо установить участие этих элементов при становлении тех или иных горных пород или в различных геохимических процессах. Для никеля же эта форма может иметь поисковое значение.

Свинец, молибден, медь и никель в металлоорганических соединениях

Многие металлы образуют соединения с природными органическими кислотами — так называемые металлоорганические соединения [4, 56 и др.]. Нами при исследовании форм нахождения элементов в ореолах рассеяния также была замечена связь исследуемых элементов с органическим материалом проб.

Изучение металлоорганических форм элементов является самостоятельной большой задачей, решение которой выходило за рамки настоящей работы. Однако мы воспользовались основными принципами существующих методик выделения отдельных фракций гумуса, с тем чтобы охарактеризовать, хотя бы в общем виде, металлоорганические формы нахождения свинца, меди и никеля в ореолах рассеяния рудных месторождений.

Наиболее общим приемом выделения органических соединений из почв является метод И. В. Тюрина [66]. Сущность метода заключается в том, что проба почвы обрабатывается различными растворителями, которые переводят в раствор определенные фракции гумуса. Водой выделяются воднорастворимые соединения, спиртобензольной обработкой — битумы. Далее 0,1 н. H_2SO_4 производится декальцинирование гумусовых соединений и 0,1 н. $NaOH$ выделяется сумма органических кислот. Для извлечения органических кислот также может быть использован раствор аммиака. Органические кислоты при добавлении серной кислоты разделяются на гуминовую и фульвокислоту. При последующей попеременной обработке серной кислотой и щелочью извлекаются более устойчивые органические соединения — гумины и т. д.

В каждой из выделенных фракций гумуса определялось содержание интересующих элементов. С тем чтобы не разрушать металлоорганических соединений элементов, нами в методику И. В. Тюрина был внесен ряд изменений. Так, была исключена операция декальцинирования гумусовых соединений неорганическими кислотами. Вместо нее осуществлялся электродиализ для выделения сорбированного свинца на органических соединениях, который одновременно, в соответствии с данными В. В. Пономаревой [65], приводил к вытеснению кальция и других щелочно-земельных элементов из органических кислот без разрушения металлоорганических комплексов с другими элементами.

Кроме того, для выделения суммы органических фульво- и гу-

миновой кислот нами вместо щелочей применялся 0,1М раствор пиродифосфата натрия, предложенный Л. Н. Александровой [1]. В этом случае декальцинирования проб не требовалось, так как эту роль выполнял ион пиродифосфорной кислоты, связывающей кальций в нерастворимый осадок.

Наряду со сказанным из методики И. В. Тюрина было исключено разделение фульво- и гуминовых кислот серной кислотой. Отделение каждой из кислот осуществлялось электродиализом после их общего выделения пиродифосфатом натрия или с помощью аммиака. Под действием электрического тока гуминовые кислоты обладают свойствами переходить в состояние геля и выпадают в осадок, фульвокислоты остаются в состоянии золя в растворе [65]. Общая схема выделения из проб отдельных групп гумуса и связанных с ними металлов свелась к следующему:

- 1) извлечение воднорастворимых форм путем обработки пробы водой;
- 2) выделение сорбированных форм элементов и декальцинирование органических соединений с помощью электродиализа;
- 3) выделение битумов спиртобензольной вытяжкой;
- 4) выделение суммы органических кислот обработкой пробы аммиаком или пиродифосфатом натрия;
- 5) разделение органических кислот на фульво- и гуминовые кислоты электродиализом;
- 6) выделение гуминов при попеременной обработке серной кислотой («кислые» гумины) и щелочью («щелочные» гумины).

Оставшаяся часть пробы представляет собой или неразложившиеся органические остатки, или высокополимеризованные гуминовые соединения, которые не разрушаются указанными выше реагентами.

Каждая фракция предварительно подвергалась обработке с целью окисления органического материала, и затем в полученном растворе определялось количество интересующего элемента. Для окисления применялся мокрый способ разрушения органического материала перекисью водорода на фоне серной кислоты (для определения металлоорганических форм молибдена, меди и никеля) и хлорной и азотной кислотой (для определения свинца).

Применение в соответствии с изложенной методикой таких реактивов, как серная кислота, крепкая щелочь и т. д., позволяет использовать эту методику только для проб, где заведомо отсутствуют другие формы элементов, кроме органических, или где органические формы являются доминирующими. Нами основные операции рассмотренной методики применялись только к пробам почв. При этом очевидно, что часть других форм металлов, присутствующих в исследуемых пробах в малых количествах, вошла в состав выделяемых фракций.

Характер распределения свинца в перечисленных фракциях гумуса может быть проиллюстрирован по двум пробам с участка Острику (Эстония, табл. 17).

Содержание свинца в различных фракциях гумуса, %

Фракция	Содержание фракции в пробе	Содержание свинца во фракции	Доля свинца по фракции	Относительное содержание свинца в пробе
Проба 11 (Pb = 0,9431)				
Воднорастворимая фаза	—	$8 \cdot 10^{-6}$	$8 \cdot 10^{-6}$	$8 \cdot 10^{-4}$
Сорбированный свинец	—	0,054	0,054	5,8
Битумы	6,6	0,025	0,0017	0,2
Гуминовые кислоты	13,4	0,520	0,0697	7,4
Фульвокислоты	23,6	1,960	0,4630	49,1
Гумины	23,9	0,108	0,0258	2,7
Органические остатки	33,5	0,980	0,3289	34,8

Проба 3289 (Pb = 0,0263)

Воднорастворимая фаза	—	$2,5 \cdot 10^{-6}$	$2,5 \cdot 10^{-6}$	0,01
Сорбированный свинец	—	0,00294	0,00294	11,2
Битумы	3,1	0,0029	0,0001	0,38
Гуминовые кислоты	20,9	0,0166	0,0030	13,3
Фульвокислоты	21,3	0,0363	0,0077	29,2
Гумины	12,8	0,0330	0,00418	15,8
Органические остатки	41,9	0,0190	0,0063	30,0

Из приведенных данных видно, что свинец в том или ином количестве находится во всех выделяемых фракциях. Наибольшая его доля содержится в фульво- и гуминовых кислотах и органических остатках с преобладанием в первой фракции. Основная часть валового содержания свинца в пробах определяется его количеством в этих фракциях.

Преобладание свинца в фульвокислотах было установлено также в других гумифицированных пробах на ряде участков месторождений Иртышское и Узунжал.

Для определения прочности связи свинца с гуминовыми и фульвокислотами был применен электродиализ выделенных фракций кислот, в процессе которого катионы разрушающихся соединений переходят в катодную камеру. В наших экспериментах в катодную камеру переходили щелочные и щелочноземельные элементы. Свинец же оставался в средней камере. Полученный результат указывает, что свинец связан с органическими кислотами не в виде катиона Pb^{2+} , а находится в составе гуматного и фульватного комплексов. Размеры последнего больше размеров пор в мембранах, отделяющих катодную и анодную камеры электродиалитической ячейки (размер пор — единицы манометра). Сами комплексы являются анионами, щелочные и щелочноземельные элементы, пере-

ходящие в катодные камеры, играют роль катионов в этих сложных металлоорганических соединениях. Намечаемый характер связи свинца с гуминовыми и фульвокислотами находит подтверждение в факте разложения комплексных соединений, оставшихся после электролиза, 10%-ной HCl. В настоящее время установлено, что тяжелые металлы, такие как уран, медь, германий и другие, образуют с органическими кислотами внутрикомплексные соединения типа хелатов [39, 55, 56 и др.].

Характер связи свинца с гуминами и в органических остатках специально не изучался.

Установленный факт повышенной доли элементов в фульво- и гуминовых кислотах явился основанием для выделения в поисковых целях из проб почв только этих фракций гумуса. На основании большого объема проведенных экспериментальных работ автором была предложена экспресс-методика [12, 17] определения металлоорганических форм элементов. Сущность методики состоит в том, что из проб при воздействии 0,1M раствора пиррофосфата натрия выделяются одновременно гуматы и фульваты металлов, которые затем разрушаются мокрым способом. В полученном растворе определяются интересующие элементы. При таком способе извлечения металлоорганических соединений с фульво- и гуминовыми кислотами, которые являются одними из главных концентраторов металлов среди других составляющих гумуса, из наблюдений исключается неорганическая часть пробы. Последняя в пробах почв обычно составляет основную массу (до 96%) и определяет валовую концентрацию, не отражая или весьма слабо отражая колебания содержания элементов в форме металлоорганических соединений.

С тем чтобы исключить искусственное завышение или занижение содержания элементов за счет меняющегося количества органического вещества в пробах, было введено определение в пиррофосфатной вытяжке углерода, который является одной из основных строительных единиц гуминовых и фульвокислот (составляет ~50% от состава других компонентов). Углерод определяется существенно проще и с меньшей погрешностью, чем количество гуматов и фульватов. Концентрация элементов выражается по отношению к углероду (в процентах): Cu/C , Pb/C , Mo/C , Au/C и вообще Me/C (где Me — определяемый металл). Указанные отношения удовлетворительно отражают концентрацию металлов, накапливающуюся в фульватно-гуматных комплексах без заметной зависимости их от самого количества гуматов и фульватов. Последнее тем более существенно, что избавляет от погрешностей неполного выделения гуматов и фульватов в разных пробах и позволяет ограничиваться любым частичным извлечением фульватно-гуматного комплекса из проб. Ниже приведены результаты анализа отдельных проб на никель в фульватно-гуматном комплексе (Ni/C , %) с извлечением для каждой пробы разных количеств гуматов и фульватов:

Номер пробы	Обработка		
	I	II	III
1	0,066	0,051	0,066
2	0,107	0,094	0,114
3	0,118	0,085	0,113
4	0,036	0,036	0,035
5	0,076	0,083	0,085

Из приведенных данных видно, что при разных обработках одних и тех же проб отношение Ni/C с погрешностью 10—20% остается постоянным. Тем самым в отношениях металла к углероду сравнительно удовлетворительно осуществляется учет влияния неодинаковых количеств гуматов и фульватов в пробах. В основу методики определения углерода был положен способ В. П. Цыпленкова [97], в который введены изменения с целью повышения экспрессности определения углерода. Количество углерода определяется по количеству трехвалентного хрома, который образуется за счет шестивалентного хрома при окислении хромовой смесью органического материала. Раствор трехвалентного хрома имеет зеленую окраску, что позволяет колориметрически определять его количество и соответственное ему количество окисленного углерода.

Поскольку определяется отношение концентрации интересующих элементов к содержанию углерода, то исключается необходимость взятия определенной навески пробы и точного соотношения Т : Ж. Примерная навеска пробы почвы составляет 5—10 г, а соотношение Т : Ж = 1 : 20. Обработка пирофосфатом натрия проводится в течение 3 ч при комнатной температуре.

При выражении результатов анализа элемента в относительных процентах к количеству углерода (Pb/C, %; Cu/C, %; Mo/C, % и т. д.) обеспечивается своеобразное «обогащение» концентрации элементов в изучаемых фракциях. Это обстоятельство позволяет рассматривать поведение элементов в составе органических форм независимо от доли органического материала в исходной пробе.

С использованием указанных методик было обследовано большое число проб из разных районов. Результаты исследований приведены в гл. III.

Схемы выделения форм нахождения элементов

В результате проведенных исследований были разработаны химические методы определения форм нахождения микроколичеств свинца, молибдена, меди и никеля, которые заключаются в выделении каждой формы соответствующим растворителем. Селективное действие растворителей характеризуется определенными пределами в зависимости от условий эксперимента. Отсюда, с одной стороны, выделение какой-либо формы требует предварительной обработки пробы с удалением прочих форм, на которые распространяется действие растворителя для извлечения интересующей формы, а с другой — для получения полного состава форм исследуемого элемента.

дуемого элемента необходима определенная последовательность операций при обработке проб и извлечении соответствующих форм элементов.

В табл. 18 приведены схемы выделения из проб пород наиболее полного комплекса форм изученных элементов. В табл. 18 не включено определение металлоорганических соединений элементов, поскольку эти формы выделяются только из почвенных проб по единой схеме для всех элементов. Различие заключается только в разрушении органического материала. Подробное изложение методик определения всех перечисленных форм приведено в методических указаниях [7, 12, 17].

Как видно из табл. 18, последовательность выделения группы форм разных элементов более или менее одинакова, т. е. для каждого элемента сначала выделяются воднорастворимые, капиллярные и сорбированные формы, затем кислородные соединения, далее сульфидные и, наконец, изоморфные с силикатами. Однако разные элементы в одних и тех же условиях образуют несколько различающиеся по своим химическим свойствам и составу соединения, требующие применения при анализе соответствующих селективных растворителей, благодаря чему наиболее полные схемы выделения форм меди, свинца, молибдена и никеля в общем случае отличаются друг от друга.

Установление полного комплекса форм нахождения элементов достаточно трудоемко. Потребность в его определении зависит от конкретных задач, которые ставятся перед соответствующим исследованием. Во многих случаях необходимо извлечение какой-либо одной формы или группы форм. Так, при изучении общего характера процессов миграции, очевидно, необходимо выделение групп подвижных и малоподвижных форм элементов без подробного анализа форм внутри каждой группы. Для исследования окислительно-восстановительных процессов в первую очередь нужны группы восстановленных и окисленных форм нахождения элементов. При решении генетических вопросов необходимо выделение групп первичных и вторичных форм, характеризующих изучаемый процесс. В поисковом плане во многих случаях достаточно определять локальные и далекоидущие формы нахождения элементов, которые, как будет показано в следующей главе, позволяют установить близость искомого оруденения и направление на его расположение.

В зависимости от задач и конкретных геологических условий группирование форм нахождения элементов может быть разным. Наряду с тем непосредственное извлечение из проб пород интересующей группы форм должно учитывать рассмотренную последовательность выделения каждой формы. Изучая схемы анализа по определению форм нахождения элементов, можно видеть, что нельзя непосредственно извлечь из пробы, например, медь в первичных сульфидах. При таком выделении используемые кислоты одновременно извлекают воднорастворимые, сорбированные, окисные и другие формы меди. Таким образом, операции группирования

Схемы определения форм нахождения меди, свинца, никеля и молибдена

Формы	Растворитель
Свинец	
1. Воднорастворимые	Вода
2. Капиллярные	"
3. Сорбированные	1 н. BaCl_2
4. Окись свинца	2% гликоколя
5. Сульфат свинца	25% NaCl
6. Карбонат свинца	15% ацетата аммония + уксусная кислота
7. Группа пироморфита	1) 25% $\text{NaCl} + \text{HCl}$; 2) для проб с пиритом 22,5% $\text{NaCl} + 2$ аскорбиновой кислоты
8. Сульфиды свинца	25% $\text{NaCl} + \text{FeCl}_3$
9. Fe-формы	Концентрированная HCl
10. Свинец изоморфный в силикатах	Разложение кислотами, доплавление остатка с содой
Молибден	
1. Воднорастворимые	Вода
2. Капиллярные	"
3. Сорбированные	0,5 н. NaCl
4. Молибдат железа	25% NH_4OH
5. Молибдат кальция	15% Na_2CO_3
6. Fe-формы	Концентрированная HCl
7. Сульфид молибдена	$\text{HCl} + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$
8. Молибден изоморфный в силикатах	Сплавление остатка с содой
Медь	
1. Воднорастворимые	Вода
2. Капиллярные	"
3. Сорбированные	0,1 н. BaCl_2 , 1 н. MgCl_2
4. Сумма окисных	1) 3% H_2SO_4 + бензамид + 0,5% аскорбиновой кислоты; 2) для проб с пиритом 3% H_2SO_4 + бензамид + + 0,005% аскорбиновой кислоты;
5. Медь металлическая	3) для проб с пиротином — расчетным путем 1) 15% бикарбоната аммония; 2) для проб с пиритом — 15% бикарбоната аммония + KMnO_4
6. Сумма вторичных сульфидов	1) 6% тиомочевины + H_2SO_4 ; 2) 10% тиомочевины + уксусная кислота (для пород с пиротином)
7. Fe-формы	1) 1:4 HCl ; 2) с пиротином не определяется
8. Сумма первичных сульфидов	$\text{HCl} + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$
9. Медь изоморфная в силикатах	Сплавление остатка с содой

Формы	Растворитель
Никель	
1. Воднорастворимые	Вода
2. Капиллярные	"
3. Сорбированные	Не установлено
4. Сульфаты	Ацетат аммония + сульфит натрия
5. Арсенаты	25% NH_4OH
6. Группа треворита	5% гликоля в 1,5 н. NaOH
7. Fe-формы	0,3 М трехзамещенный цитрат аммония + гидро- сульфит натрия
8. Сумма сульфидов	Концентрированная H_2O_2 + цитрат аммония
9. Группа пентландита	Концентрированная H_2O_2 + 1 н. двухзамещенный цитрат аммония
10. Группа пирротина	Расчетным путем: Σ сульфидов — Ni пентландита
11. Силикаты никеля и никель изоморфный в силикатах	$\text{HCl} + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ + бифторид аммония

форм нахождения элементов требуют в каждом конкретном случае соответствующей модернизации на основе общей схемы последовательности анализа на полный состав форм. Нами при решении некоторых задач были разработаны соответствующие схемы группирования, которые позволяют значительно снизить трудоемкость аналитических работ и тем самым увеличить их производительность.

При поисках в определенных геохимических зонах необходимо выделение группы локальных и далекоидущих форм элементов по отношению к оруденению. Для молибдена в зоне выветривания локальными формами являются сульфид и повеллит, для свинца — сульфид и сульфат. Поскольку повеллит и сульфат свинца находятся в пробах в весьма малых количествах, то для поисковых целей ими можно пренебречь и в качестве локальных форм определять элементы в одних сульфидах. Тогда процедура выделения локальных групп форм молибдена сводится к растворению пробы в соляной кислоте (табл. 18), которая выделит группу далекоидущих форм молибдена, и затем в царской водке — для определения сульфида молибдена. При определении сульфида свинца проба обрабатывается раствором $\text{NaCl} + \text{HCl}$ (фильтрат отбрасывается) и затем раствором $\text{NaCl} + \text{FeCl}_3$, в котором и определяется свинец группы сульфидов. По разности между валовой концентрацией свинца в пробе и в группе сульфидов вычисляется количество свинца, приходящееся на группу далекоидущих форм. Для никеля локальной группой является группа пентландита. Для ее извлечения необходимо предварительно удалить все предшествующие группы соединений, что достигается обработкой пробы 5%-ной H_2SO_4 (в последней растворяются пирротин, силикаты и другие

соединения), а затем уже воспользоваться селективным растворителем для пентландита.

Для изучения окислительно-восстановительных процессов могут быть использованы формы меди. Последние можно сгруппировать следующим образом: группа восстановленных форм — медь металлическая плюс вторичные сульфиды — и группа окисных — все остальные (исключая нахождение меди в виде первичных сульфидов и изоморфной примеси в силикатах). Химическая процедура определения этих двух групп форм сводится к следующему. Сначала выделяется группа окисных форм — фильтрат I. Затем раствором тиомочевины извлекается медь металлическая + вторичные сульфиды — фильтрат II. Остаток пробы обрабатывается соляной кислотой для выделения Fe-форм — фильтрат III. В фильтрате II определяется сумма восстановленных форм меди. В фильтра-тах I и III устанавливается медь группы окисных форм. Примеры группирования могут быть продолжены. В общем случае группирование должно быть различным в зависимости от решаемых задач.

Определение полного комплекса форм позволяет составить баланс форм, из которого складывается общая валовая концентрация исследуемого элемента. Оценка баланса форм была проведена для многих проб разных пород с учетом непосредственной обработки пробы в целом, а также по выделенным мономинеральным фракциям соответствующей пробы. Было установлено, что общее валовое содержание свинца или молибдена в пределах погрешности определений совпадает с суммой количеств каждого элемента в разных формах для соответствующих проб. Существенно и то, что такое же сходство в балансе форм устанавливается при извлечении их непосредственно из общей пробы и при последовательном определении групп форм в предварительно выделенных мономинеральных фракциях. Последнее говорит об объективности и независимости от колебаний в минеральном составе разработанных методов анализа для установления форм нахождения элементов в реальных пробах.

Полученные данные о балансе групп форм нахождения элементов, на которые разделяется общее количество элемента в пробе, указывает на удовлетворительное схождение результатов анализа. Одновременно эти данные позволяют констатировать достоверность выделения каждой формы и правильное отражение в результатах анализа соотношения форм нахождения элементов в исследуемых пробах.

Особенности распределения форм нахождения элементов в ореолах рассеяния рудных месторождений

Разработанные приемы выделения форм нахождения элементов были использованы при исследовании ореолов рассеяния рудных месторождений. В качестве объектов для изучения были выбраны медные, медно-никелевые, полиметаллические и молибденовые месторождения. Наиболее полно структура ореолов меди и никеля исследована на медно-никелевых месторождениях: а) Нижний Мамон в Воронежской области и б) Ортоайви в Печенгском районе Кольского полуострова. Кроме того, некоторые особенности состава форм меди в разных частях ореола обследованы на медно-порфировом месторождении Коунрад и месторождениях медистых песчаников Джекказган и Итауз в Казахстане, на полиметаллических месторождениях Гульшад (Казахстан), Красноярском, Орловском и Иртышском на Рудном Алтае. Формы нахождения свинца изучались в ореолах свинцово-цинкового месторождения Узунжал (Центральный Казахстан) и на аномальном участке Острику (Эстония). Отдельные вопросы, характеризующие формы нахождения свинца, исследовались на полиметаллических месторождениях Рудного Алтая: Красноярском, Орловском и Иртышском. Ореолы молибдена обследовались на среднетемпературном штокверковом медно-молибденовом месторождении Каратас и высокотемпературном месторождении кварц-молибденитовых жил Восточный Коунрад (Казахстан).

Детальное исследование структуры ореолов различных форм указанных элементов проводилось по керну скважин, пройденных в коренных и рыхлых отложениях, а также по пробам из шурфов, канав, подземных горных выработок, наземных закопущек и почв. Для некоторых наблюдений Центрально-Казахстанским геологическим управлением были пробурены специальные скважины, пересекающие рыхлые отложения и верхние горизонты коренных пород.

Отбор проб по скважинам проводился по всем литологическим разновидностям пород с интервалом 2—5 м. Точки отбора проб на поверхности отстояли друг от друга на 25—50 и в некоторых случаях на 250—500 м. Отобранные пробы подвергались спектральному анализу на группу халькофильных элементов. Полученные данные позволяли оценить общую геохимическую обстановку на исследуемых участках и выявить ореолы рассеяния изучаемых элементов.

Ниже рассматриваются особенности распределения форм нахождения меди, свинца, молибдена и никеля в ореолах рассеяния ряда рудных месторождений и отдельных рудных полей.

Формы нахождения меди в ореолах рассеяния медных месторождений

Медно-никелевое месторождение Нижний Мамон

Оруденение Нижнего Мамона находится в массиве ультраосновных и основных пород, который представляет собой неправильную линзу с размерами в плане $4 \times 1,5$ км, залегающую в метаморфизованной песчано-сланцевой толще нижнего протерозоя. Большая часть массива сложена оливинитами, перидотитами и оливиновыми пироксенитами. Все перечисленные породы в разной степени серпентинизированы. В составе руд основными минералами являются пирротин, пентландит, халькопирит. Под влиянием поздних процессов оруденение метаморфизовано и, в частности, отмечается бравоитизация пентландита, пиритизация пирротина, образование магнетита и т. д.

Весь участок Нижнего Мамона перекрыт чехлом платформенных отложений мощностью от 30—40 до 130 м. Чехол сложен в основном эпиконтинентальными осадками девона — палеогена (известняки, мергели, глины, мел, песчаники, пески), а также континентальными неогеновыми и четвертичными отложениями (пески, супеси, суглинки, глины и черноземные почвы).

На рис. 11 представлены результаты исследований по двум скважинам одного из профилей участка. Как видно на рисунке, валовое содержание меди во вмещающих породах колеблется около 0,01%. Надрудная толща серпентинитов характеризуется содержанием меди 0,02—0,3%, а подрудная — меньше 0,01 и около 0,001% в самых нижних частях разреза. В рудной зоне содержание меди возрастает до 0,3—0,4%. Интервал вмещающих пород, на котором заметно повышение содержания меди, достаточно мал. Фактически повышение концентрации отмечается в точках, находящихся внутри рудной зоны. Между валовой концентрацией меди и ее абсолютным содержанием в каждой из выделенных форм наблюдается корреляция: чем больше валовая концентрация меди, тем в общем случае больше содержание меди в первичных и вторичных сульфидах, тем больше меди в окисных формах и в форме металлической меди. Однако соотношение форм в разных пробах различное. В частности, если во многих пробах концентрация меди в первичных сульфидах превышает концентрацию меди в окисных формах, то в других пробах наблюдаются обратные отношения. С тем чтобы наиболее рельефно выявить относительное распределение форм меди, удобно результаты наблюдений выразить в процентах, т. е. в процентах доли каждой формы к валовому содержанию меди, принятому за 100% для соответствующей пробы.

По скв. 1 (рис. 11) относительное содержание меди в составе первичных сульфидов достигает в руде 80 и в прилегающих породах на расстоянии до 50 м — 60%. На расстоянии выше 50 м вниз по разрезу содержания в этой форме падают до 15—20%. Аналогично поведение меди в первичных сульфидах по скв. 2. Здесь в руде и прилегающих породах содержание меди в форме первичных сульфидов составляет более 50% (до 95), в то время как в удаленных от руды пробах — 10—25%. Характерно, что повышенные содержания меди происходит закономерно в направлении к рудной зоне и отмечается на расстоянии до 100—130 м (от пробы 115 вверх) от оруденения.

Поведение меди в окисных формах противоположно поведению меди в первичных сульфидах. Относительное содержание меди в окисных формах в рудных интервалах менее 10%. В прилегающих породах оно повышается и достигает в удаленных от оруденения участках пород 70%.

Медь в металлической форме ведет себя аналогично меди в группе окисных форм. Ее относительное количество в рудных интервалах и прилегающих породах минимально (первые единицы и доли процента) и повышается до 10% в удалении от оруденения.

Характер поведения меди в форме вторичных сульфидов неопределенный. В рудных интервалах ее относительное содержание минимально по сравнению с концентрацией в прилегающих породах и составляет от долей до 2—3%. Вблизи с оруденением относительная доля меди в форме вторичных сульфидов по скв. 2 увеличена до 20% и более. В нижней части разреза по этой же скважине наблюдается уменьшение меди в этой форме до единиц процентов и далее снова рост до 10% и более. Существенно, что относительное содержание меди во вторичных сульфидах в более глубокой части разреза заметно выше, чем в приповерхностной зоне разреза.

Соотношения форм меди в двух пробах 95 (скв. 1) и 120 (скв. 2), находящихся у забоя скважин, не подчиняются наблюдаемым закономерностям. В этих пробах, удаленных от оруденения, отмечается такое же соотношение форм, какое и в породах вблизи оруденения и в самих рудах. А именно: по сравнению с вышележащими пробами в рассматриваемых относительное содержание меди в первичных сульфидах возрастает до 50—80%, относительные количества меди в окисной форме падают до 12—20%, а металлической меди — до долей процента. Полученные соотношения указывают

Рис. 11. Распределение форм нахождения меди в коренных породах месторождения Нижний Мамон. Профиль I.

1 — пески, супесь, глины; 2 — известняки, мергели, песчаники; 3 — пироксениты; 4 — серпентиниты; 5 — перидотиты; 6 — руды; 7 — кора выветривания; концентрация меди, %: 8 — валовая, 9—12 — относительная (9 — в окисных соединениях, 10 — металлическая, 11 — в форме вторичных сульфидов, 12 — в форме первичных сульфидов); 13 — интервал опробования.

на то, что исследуемые пробы находятся в области, прилегающей к оруденению, сходному с оруденением известной рудной зоны. Новая рудная зона, очевидно, должна находиться ниже исследованной части разреза.

На другом профиле, расположенном в 300 м к востоку от первого, характер поведения форм нахождения меди аналогичен описанному.

Оценивая распределение форм нахождения меди на участке Нижний Мамон, можно видеть, что в рудах и близлежащих к ним участках пород, состав форм нахождения меди характеризуется преобладанием доли ее в первичных сульфидах (до 70—96%) и относительно малым количеством в окисных формах (до 10—20%) и металлической (доли процента). Наоборот, во вмещающих породах, на которые не наложился рудный процесс и в которых присутствие меди обязано более ранним процессам становления ультраосновного массива, подвергнутому в дальнейшем длительному воздействию различных метасоматических процессов, преобладающей формой является окисная медь (до 70—90%) при относительно небольшом количестве ее в первичных сульфидах (до 10—20%) и сравнительно повышенном содержании металлической (до 10%).

Указанные обстоятельства позволяют выделять около рудных зон рудные ореолы. Их размеры вкрест простираения составляют десятки и в некоторых случаях достигают 100—150 м. Выделяемые таким образом ореолы могут служить поисковым критерием для обнаружения новых рудных зон в околоскважинном пространстве.

Медно-никелевое месторождение Ортоайви

Оруденение Ортоайви приурочено к никеленосным интрузиям ультраосновных пород [34], залегающих пластообразно среди осадочно-туфогенных протерозойских образований. Часть интрузий дифференцирована. Их лежачий бок обычно сложен серпентинизированными перидотитами, сменяющимися по направлению к всяческому боку пироксенитами и габбро. Продуктивными являются также филлиты из толщи осадочно-туфогенных пород. Выделяется два типа оруденения: сингенетичная вкрапленность, не имеющая промышленного значения, и промышленные эпигенетические руды гидротермального генезиса. В состав руд входят пирротин, пентландит и халькопирит. Второстепенными минералами являются пирит, магнетит, марказит и др.

Протерозойские породы перекрыты мореной мощностью до 15—18 м. На поверхности морены развит почвенный слой, состоящий из торфяно-органического материала.

На рис. 12 представлен один из разрезов, в пределах которого изучались формы нахождения меди на участке Ортоайви. Как видно из рисунка, валовое содержание меди в среднем составляет 0,01—0,03% со слабой тенденцией повышения к рудным интерва-

лам. В самих рудах концентрация меди увеличивается до 0,1—0,2%. Относительное содержание меди в форме первичных сульфидов по скв. 8 в толще туфогенно-осадочных пород, расположенной выше оруденения на 120—150 м, составляет 70—80 и повышается до 90% на участке, находящемся на продолжении оруденения.

В скв. 7 относительные количества меди в той же форме в толще туфогенно-осадочных пород также колеблются около 80%, увеличиваясь по направлению к рудному интервалу, в котором достигают 97%. Повышение относительного содержания меди в форме первичных сульфидов начинается с расстояния 120 м (проба 322).

В скв. 6 относительное содержание рассматриваемой формы меди в пределах оруденения составляет 92%. Ниже по скважине (в перидотитах) содержание меди в форме первичных сульфидов понижено до 28—45 и у забоя возрастает до 97%. Относительные количества меди в окисных формах в пределах всего разреза весьма малы и лишь в отдельных точках достигают 4—6%. Последнее наблюдается в толщах, подвергшихся процессам метаморфизма — в основных и ультраосновных породах (скв. 6). Непосредственно в самих рудах относительное содержание меди в этой форме наименьшее.

Доля металлической меди, как и в форме окисных соединений, весьма мала (в среднем первые единицы процентов). Некоторое повышение (до 3—10%) наблюдается вблизи рудного тела (скв. 6 и 7).

Поведение меди в форме вторичных сульфидов обратно характеру изменения количеств ее в первичных сульфидах. Непосредственно в рудах отмечается минимум относительного количества меди в рассматриваемой форме (единицы процентов), которое во вмещающих породах на удалении от оруденения достигает 10—50%. На продолжении рудного тела в скв. 8 также наблюдается слабый минимум относительного содержания меди во вторичных сульфидах. Существенно заметить, что в пробе 105 по скв. 6, где доля меди в первичных сульфидах возрастает, относительное количество ее во вторичных сульфидах уменьшено, так же как это наблюдается в рудах и прилегающих к рудам породах. Отмеченное обстоятельство указывает на присутствие вблизи пробы 105 новой рудной зоны подобно тому, как это имело место на участке Нижний Мамон.

Сопоставляя результаты изучения форм нахождения меди на участке Ортоайви, можно видеть, что здесь слабо проявились процессы, приводящие к образованию окисных форм меди. Основное количество меди находится в формах первичных и вторичных сульфидов. В рудах и в рудных ореолах содержание меди в первичных сульфидах относительно растет, достигая 90 и почти 100%. В основных и ультраосновных породах, где наблюдается сингенетичная вкрапленность сульфидов, оно уменьшается до 28—45%. В породах туфогенно-осадочной толщи количество меди в формах первичных сульфидов составляет 70—80%. Доля меди в форме вторичных

сульфидов в рудах и рудных ореолах уменьшается до первых единиц процентов, а во вмещающих породах возрастает до 10—50%. В пределах руд и рудных ореолов увеличивается содержание меди в металлической форме. Размеры рудных ореолов, выделяемые по соотношению форм меди, достигают 100—150 м вкостр простира-ния пород.

Результаты изучения форм нахождения меди на участках Нижний Мамон и Ортоайви более или менее сходны между собой, несмотря на отличия в условиях рудообразования, метаморфизма и истории последующих процессов. И в том и в другом случае наблюдается отчетливое различие в составе форм меди для зон, связанных с эпигенетическими рудами, и для участков с сингенетичной непромышленной минерализацией. Отличия в составе форм обусловлены главным образом тем, что рудный процесс характеризуется заметным возрастанием роли первичных сульфидов при соответствующих изменениях количества меди в других формах нахождения. Благодаря этому различия в составе форм могут служить новым источником информации для выделения рудных ореолов. На обоих исследованных участках размеры последних достигают 100—150 м вкостр простира-ния пород. Это обстоятельство в свою очередь может быть использовано для поисков рудных зон в окколскважинном пространстве. Характерный состав

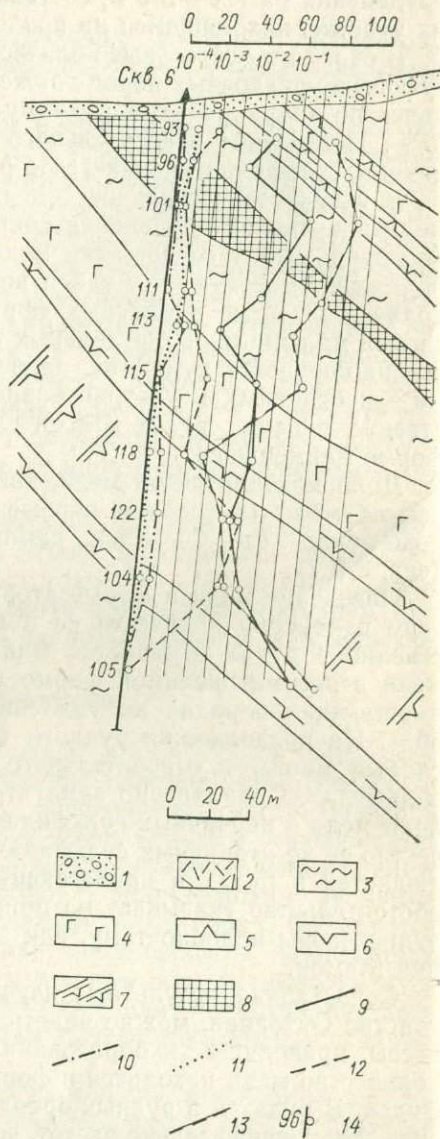
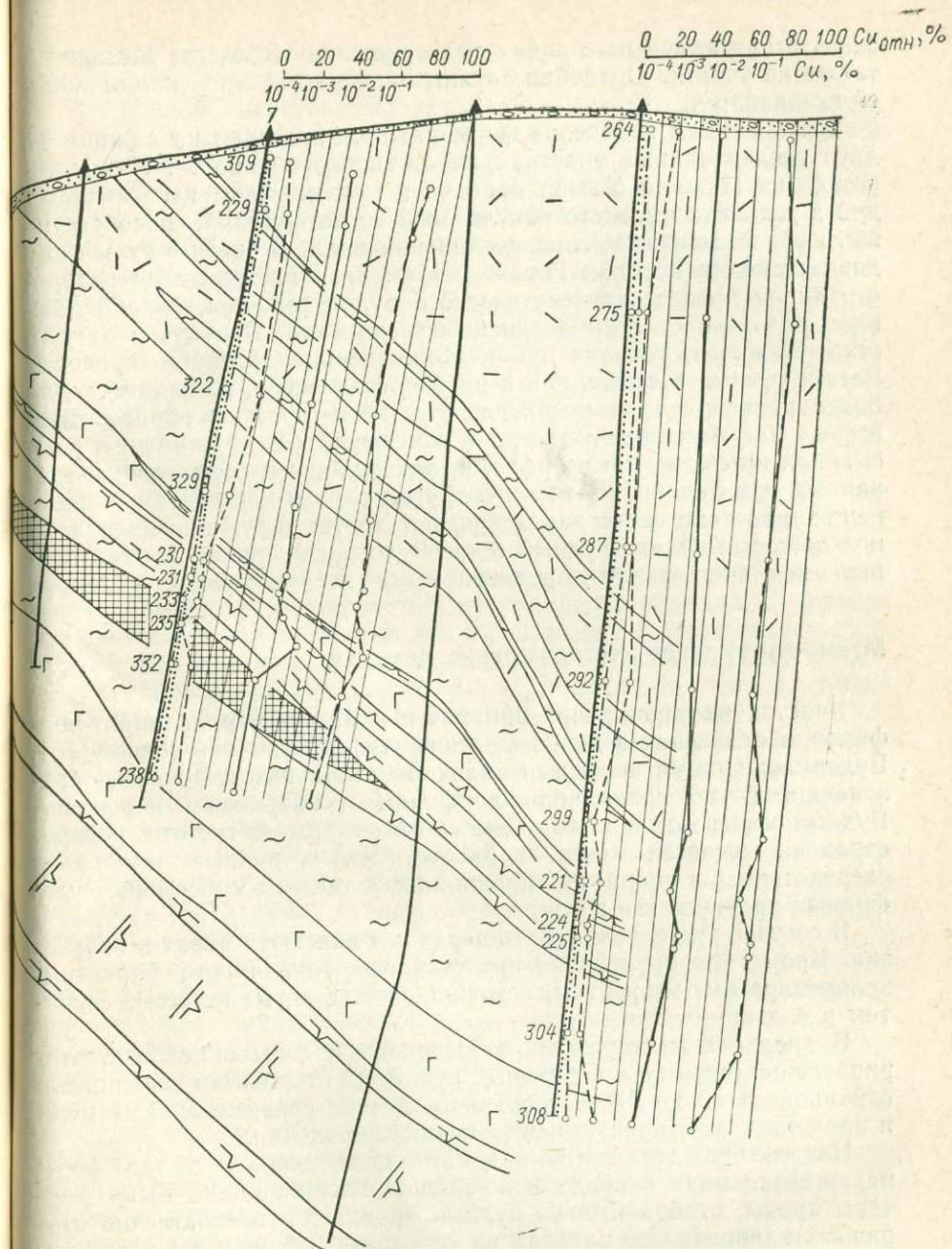


Рис. 12. Распределение форм нахождения меди по профилю месторождения Ортоайви. 1 — моренные отложения; 2 — породы туфогенно-перидотиты; 3 — медно-никелевые руды; 4 — габбро; 5 — пироксениты; 6 — перидотиты; 7 — оруденелые перидотиты; 8 — медно-никелевые руды; 9 — валовая, 10—13 — относительная (10 — в окисных соединениях, 11 — металлической, 12 — в группе вторичных сульфидов, 13 —



меди по профилю месторождения Ортоайви. 1 — моренная толща; 2 — филлиты; 3 — пироксениты; 4 — габбро; 5 — пироксениты; 6 — перидотиты; 7 — оруденелые перидотиты; 8 — медно-никелевые руды; 9 — валовая, 10—13 — относительная (10 — в окисных соединениях, 11 — металлической, 12 — в группе вторичных сульфидов); 14 — интервал опробования.

форм в призабойных пробах ряда скважин Нижнего Мамона, а также на участке Ортоайви служит непосредственной иллюстрацией сказанному.

Вместе с тем поведение форм нахождения меди на каждом из двух исследованных участках имеет свои особенности. На месторождении Нижний Мамон проявился метаморфизм глубоких стадий в условиях высокого окислительного потенциала, способствующего образованию окисных соединений меди. В связи с этим в рудовмещающих породах Нижнего Мамона, на которые не распространился процесс эпигенетического рудоотложения, преобладающую роль играет группа окисных соединений. В отличие от участка Нижнего Мамона на месторождении Ортоайви процессы метаморфизма происходили в иной обстановке и, по-видимому, на более ранней стадии развития. На этом участке образовалось весьма малое количество меди в окисных формах. Заметную роль сыграли процессы метаморфизма, приводящие к образованию вторичных сульфидов. И в том и в другом случае наблюдаемые изменения в составе форм характеризуют соответствующие явления и позволяют выделить рудный процесс, который привел к образованию медно-никелевого оруденения на исследованных участках.

Медно-порфировое месторождение Коунрад

Участок месторождения приурочен к массиву гранодиорит-порфиров, залегающих в девонской осадочно-эффузивной толще [26]. Рудовмещающими породами являются вторичные кварциты, образовавшиеся по гранодиорит-порфирам и кварцевым порфирам. Рудные минералы в виде вкрапленников разной густоты распространены по всей массе кварцитов. Часть рудных минералов сосредоточена в кварцевых прожилках, а также в собственно сульфидных прожилках и жилах.

В составе руд основными минералами являются пирит и халькозин. Кроме них оруденение представлено ковеллином, борнитом, халькопиритом, энаргитом, самородной медью, малахитом, азури-том и т. д.

В пределах месторождения выделяются зоны окисления, вторичного обогащения и первичных руд. Зона вторичного обогащения глубиной от 10 до 270 м включает в себе главные запасы меди и представляет основную ценность месторождения.

На месторождении Коунрад нами исследовался состав форм нахождения меди в рудах и во вмещающих породах. Были изучены пробы, отобранные из рудных прожилков и собственно вторичных кварцитов из карьера на горизонте 530 м, а также из коренных пород и рыхлых делювиальных отложений, расположенных вблизи карьера на расстоянии 1—1,5 км и далеко за его пределами (5—7 км). В пробах определялись окисные (сумма сульфатов, карбонатов, хлоридов) формы меди, медь металлическая, медь в сумме

вторичных (халькозин, ковеллин, борнит) и первичных (халькопирит, энаргит) сульфидов, а также в Fe-формах.

В табл. 19 представлены результаты определения форм меди в пробах из оруденения и окружающих пород. Как видно из таблицы, валовое содержание меди выше всего в рудных прожилках — первые единицы процентов, а во вмещающих породах составляет сотые и тысячные доли процента. В собственно кварцитах концентрация меди характеризуется десятками долями процента. Содержание меди в каждой из исследованных форм также наибольшее в рудных прожилках и наименьшее во вмещающих породах. В пределах каждого образования относительный состав форм различен. В рудных прожилках и вторичных кварцитах основное количество меди находится в формах вторичных сульфидов и окисных соединений. Металлическая медь, медь в Fe-формах и первичных сульфидах составляет первые проценты и не превышает 10%.

Во вмещающих породах (графа в таблице «Вблизи месторождения») по сравнению с рудными пробами уменьшается доля меди во вторичных сульфидах и, наоборот, увеличивается доля меди металлической (в 2 раза), в составе Fe-форм (в 10 раз) и в первичных сульфидах (в 1,5 раза). По мере удаления от месторождения указанная закономерность в изменении относительных концентраций меди в коренных породах в различных формах сохраняется (графа «В удалении от месторождения»). Дополнительно к указанному повышается роль окисных соединений за счет еще более значительного уменьшения доли вторичных сульфидов.

Таким образом, в составе форм нахождения меди на месторождении Коунрад главными являются медь во вторичных сульфидах и в окисных соединениях. По мере удаления от оруденения вместе с уменьшением валового содержания доля меди в форме вторичных сульфидов убывает, а в форме окисных соединений, а также металлической и в Fe-формах возрастает. Относительное количество меди в первичных сульфидах постоянно как в рудах, так и за пределами месторождения.

Результаты по изучению форм нахождения меди на месторождении Коунрад показывают, что последние имеют черты сходства и различия с характеристикой форм меди на медно-никелевых месторождениях. Сходство заключается в том, что на каждом из изученных месторождений качественный состав форм одинаков. Одинаково и то, что с убыванием в пробах валового содержания меди в общем случае убывает и концентрация ее в составе каждой формы. Одинаковым также является изменение в относительном составе форм по мере удаления от оруденения. В частности, чем ближе к рудам, тем меньше доля меди в окисных соединениях и больше в форме тех сульфидов, которыми главным образом представлено оруденение.

Отмечаемые общие черты для рассмотренных резко отличающихся типов месторождений указывают на существование зональности в относительном составе форм нахождения меди в рудах и

Формы нахождения меди * в коренных породах и рудах месторождения Коунрад

Формы меди	Рудная зона, горизонт 530 м				Коренные породы вблизи дневной поверхности					
	Руды	Вторичные кварциты			Вблизи месторождения			В удалении от месторождения		
		Среднее	От	До	Среднее	От	До	Среднее	От	До
В сумме окисных соединений	1,09	0,004	0,362	0,096	0,00088	0,00464	0,00248	0,0023	0,0219	0,0085
	42,9	9,4	68,2	36,6	11,6	47,9	31,6	36,4	80,8	56,8
Металлическая	0,0432	0,0015	0,07	0,0125	0,00036	0,00125	0,00067	0,0002	0,0034	0,0017
	3,3	0,95	11,0	4,4	3,4	14,9	8,6	1,2	15,9	8,4
В сумме вторичных сульфидов	1,24	0,0168	0,547	0,1325	0,00125	0,0066	0,0029	0,0006	0,0036	0,0020
	46,5	24,7	68,1	48,8	22,6	50,1	34,2	6,3	27,4	16,4
Fe-формы	0,009	0,0005	0,0148	0,0053	0,00045	0,00192	0,00103	0,00035	0,01	0,00178
	1,2	0,31	6,9	1,9	5,8	18,0	12,8	2,9	25	9,8
В сумме первичных сульфидов	0,016	0,003	0,05	0,014	0,0003	0,00156	0,0008	0,0002	0,002	0,00085
	7,1	0,55	20	7,4	6,0	20,5	12,0	3,3	19,2	7,0
Валовое содержание, %	1—2	0,026	0,64	0,27	0,004	0,013	0,008	0,004	0,027	0,0135

* В числителе — абсолютное содержание меди, %; в знаменателе — относительное, %.

ореолах рассеяния медных месторождений. В свою очередь устанавливаемая зональность отражает генетический характер наложения разных процессов при рудообразовании и, в частности, позволяет отличать области развития основного рудного процесса от участков предшествующей минерализации, претерпевших более длительную историю эпигенетических и гипергенных преобразований. Отмечаемая зональность должна найти практическое применение. Одним из вариантов использования зональности форм нахождения меди является оценка по распределению состава форм присутствия искомого оруденения и направления на его местоположение, а также оценка примерного расстояния от точек отбора проб до ожидаемых рудных зон. Зональность форм нахождения меди может быть также использована для выделения руд и рудной минерализации разных стадий образования. В последнем плане приведенное разделение на группы форм является только первым шагом. Более дробное деление на формы, вероятно, будет более эффективным.

Сходство в поведении форм нахождения меди на изученных месторождениях кроме сказанного позволяет предполагать, что и на других, пока не исследованных типах месторождений, а также для форм нахождения не только меди, но и иных элементов будут наблюдаться подобные же закономерности.

Развитие процессов гипергенеза и эпимагматического метасоматоза характеризуется образованием из первичных сульфидов окисленных и восстановленных соединений. В зоне гипергенеза, где существуют условия для образования зоны вторичного сульфидного обогащения, преобладает медь в форме вторичных сульфидов, за счет которых в зоне окисления образуются окисные формы (месторождение Коунрад). На месторождении Ортоайви процессы метаморфизма сингенетического оруденения происходят также в условиях восстановления, в то время как эпигенетические руды почти не подверглись заметным изменениям. На месторождении же Нижний Мамон вслед за метаморфизмом, протекавшим в восстановительных условиях, наложился новый процесс, который уже характеризовался окислительными условиями. Следовательно, можно думать, что процессы метаморфизма протекают сначала с преобладанием восстановительных условий, а затем окислительных. На последних стадиях преобразований наряду с первичными соединениями окислению подвергаются и ранее восстановленные образования.

Намеченные тенденции в изменении состава форм нахождения меди на разных стадиях гипергенеза и эпимагматического метасоматоза определяют особенности в пространственном распределении различных форм в ореолах рассеяния и рудах месторождений, находящихся на разных стадиях преобразования. Для руд в ранней стадии изменения и связанных с ними ореолов можно ожидать преимущественного развития меди в форме первичных сульфидов, в значительно меньшей доле — во вторичных сульфидах и в еще

меньшей — в окисных соединениях. В рудах и прилегающих к ним участках по сравнению с удаленными частями ореола медь должна превалировать в первичных сульфидах и иметь минимальные относительные количества в других формах.

На рудных участках при последующих стадиях развития должно сохраняться превалирование доли меди в первичных сульфидах с уменьшением ее величин и возрастанием роли других форм. С приближением к оруденению из удаленных частей ореола относительное содержание меди в первичных сульфидах повышается, а в иных формах соответственно понижается. Так, в зоне восстановления и в породах, в которых метаморфизм происходил в восстановительных условиях, понижение будет происходить за счет вторичных сульфидов. В зоне окисления и в породах, претерпевших метаморфизм при высоком кислородном потенциале, наибольшее понижение должно проявиться по окисным соединениям.

На участках с наиболее развитой степенью изменений можно ожидать преобладания меди главным образом в форме окисных соединений. В рудах и около руд, очевидно, будет наблюдаться максимум меди в окисных соединениях. Другие формы меди либо будут вовсе отсутствовать, либо в окрестностях руд можно будет наблюдать слабый относительный их минимум.

Рассмотренные особенности поведения состава форм нахождения меди в различных частях ореола для месторождений на той или иной стадиях гипергенеза и метасоматоза хорошо соответствуют наблюдениям на исследованных участках. Эти особенности имеют определенное практическое значение для выбора тех групп форм, которые при поисках соответствующего оруденения наиболее эффективны. С другой стороны, по составу форм и его изменениям в разных частях ореола можно судить о самом характере исследуемого оруденения.

Формы нахождения свинца в ореолах рассеяния полиметаллических месторождений

Свинцово-цинковое месторождение Узунжал

Оруденение приурочено к двум толщам известняков, переслаивающихся с песчаниками и кремнисто-глинистыми сланцами, которые перекрываются окремненными известняками [59]. В состав руд входят пирит, галенит, сфалерит. В зоне окисления, прослеженной до глубины 80 м, значительно развиты церуссит и пироморфит. Большая часть площади месторождения перекрыта рыхлыми отложениями мощностью до 70—140 м. Рыхлые породы представлены гипсоносными глинами, суглинками, супесями и т. д.

Формы нахождения свинца изучались в коренных породах по керну разведочных скважин, а также в толще рыхлых отложений. Пробы рыхлых пород отбирались из наземных закопшек и керн специальных картировочных скважин. В табл. 20 сведены резуль-

Формы нахождения свинца * в породах и рудах месторождения Узунжал

Формы свинца	Руды	Известняки надрудные		Песчано-глинистые сланцы	Окремненные известняки		Рыхлые породы	
		Ниже зоны окисления	В зоне окисления		Ниже зоны окисления	В зоне окисления	Над рудой	В удалении от руды
Сумма в воднорастворимых, капиллярных и сорбированных формах	Не опр.	$\frac{0,000015}{0,04}$	Не опр.	$\frac{0,000024}{1,7}$	Не опр.	Не опр.	$\frac{0,0016}{0,8}$	$\frac{0,0022}{26,3}$
Окись	То же	$\frac{0,000017}{0,05}$	$\frac{0,00036}{0,64}$	$\frac{0,00001}{0,06}$	Не обн.	Не обн.	$\frac{0,00024}{0,1}$	$\frac{0,00062}{15,8}$
Сульфат	$\frac{0,0015}{0,1}$	Не обн.	$\frac{0,00192}{3,4}$	$\frac{0,0008}{6,5}$	То же	То же	Не опр.	Не опр.
Карбонат	$\frac{0,19}{18,6}$	$\frac{0,009}{29,5}$	$\frac{0,011}{19,6}$	$\frac{0,005}{41,1}$	$\frac{0,0075}{27,0}$	$\frac{0,0006}{21,1}$	То же	То же
Фосфаты	$\frac{0,043}{4,2}$	$\frac{0,0065}{22,0}$	$\frac{0,0096}{17,1}$	$\frac{0,0022}{24,8}$	$\frac{0,0072}{25,8}$	$\frac{0,00135}{47,3}$	$\frac{0,095}{48,2}$	$\frac{0,0012}{21,1}$
Fe-формы	$\frac{0,0083}{0,8}$	$\frac{0,013}{23,5}$	$\frac{0,0254}{45,6}$	$\frac{0,001}{10,9}$	$\frac{0,0011}{3,9}$	$\frac{0,0009}{31,6}$	$\frac{0,1}{50,7}$	$\frac{0,0021}{36,6}$
В окисных формах, %	23,7	75,09	86,34	85,06	56,7	100	99,8	99,8
Сульфид свинца	$\frac{0,78}{76,5}$	$\frac{0,0064}{24,6}$	$\frac{0,0079}{13,7}$	$\frac{0,0015}{16,4}$	$\frac{0,012}{43,2}$	Не обн.	Не обн.	Не обн.

* В числителе — абсолютное содержание свинца, %; в знаменателе — относительное, %.

таты определения форм нахождения свинца в различных породах, расположенных на разных расстояниях от оруденения (породы в таблице расположены последовательно по мере удаления от руды).

Из табл. 20 видно, что свинец в сумме сорбированных водно-растворимых и капиллярных форм имеет абсолютное содержание во вмещающих коренных породах в стотысячных, а в рыхлых в тысячных долях процента. Относительное содержание свинца в этих формах колеблется от сотых долей до десятков процентов. По мере удаления от оруденения наблюдается увеличение относительного содержания свинца в сумме указанных форм.

Содержание свинца в окисной форме в большинстве проб достигает стотысячных долей процента. В пробах из зоны окисления и в рыхлых отложениях оно возрастает до десятитысячных долей процента. Наблюдается тенденция увеличения относительной доли окисной формы свинца в рыхлых породах с удалением от оруденения. В коренных же породах намечается обратная зависимость: по мере удаления от оруденения доля свинца в форме окиси относительно уменьшается.

Свинец в форме англезита в основном встречен только в пределах руд и в зоне окисления оруденелых известняков. Количество свинца в этой форме — тысячные доли процента. Относительное содержание — доли и единицы процентов.

В карбонатной форме свинец содержится от тысячных до десятых долей процента, убывая с удалением от оруденения.

Нахождение свинца в форме пироморфита характеризуется абсолютным содержанием от $1,2 \cdot 10^{-3}$ до $9,5 \cdot 10^{-2}\%$. Поведение свинца в форме пироморфита сложное. С удалением от оруденения абсолютные количества его падают или остаются неизменными, относительные же или убывают (рыхлые породы), или возрастают (зона окисления), или остаются примерно равными (коренные породы ниже зоны окисления). Рыхлые породы непосредственно над рудой наиболее обогащены пироморфитом.

Абсолютное и относительное содержание свинца в Fe-форме в коренных и рыхлых породах убывает с удалением от оруденения. Для этой формы свинца проявляется эффект повышенной концентрации в зоне окисления руд, который для нахождения свинца в форме пироморфита только намечался. Таким образом, свинец в Fe-форме убывает во всех направлениях от оруденения. Наиболее ярко эта картина наблюдается в зоне окисления и в перекрывающих ее рыхлых породах.

В форме сульфида в коренных породах количество свинца убывает и в абсолютном и в относительном содержании по мере удаления от руд.

Таким образом, в поведении форм свинца в породах на месторождении Узунжал наблюдаются следующие особенности. По составу форм, абсолютному и относительному содержанию свинца в различных формах, поведению свинца по отношению к орудене-

нию четко выделяются три вертикальные зоны: толща рыхлых пород, коренные породы в зоне окисления, коренные породы ниже зоны окисления.

В рыхлых породах преобладающими являются Fe-формы свинца и пироморфит при небольшом содержании свинца в форме окиси и подвижных формах (воднорастворимых, капиллярных и сорбированных). Свинец в виде сульфидов отсутствует. В коренных породах зоны окисления в относительно больших количествах, чем в породах ниже этой зоны, свинец содержится в формах окиси, сульфата, пироморфита, Fe-формах. Преобладает свинец в двух последних формах. В коренных породах ниже зоны окисления в относительно больших количествах содержится свинец в формах карбоната и сульфида. В рудах преобладающей является сульфидная форма свинца, которая составляет более 70%. Другие формы по мере убывания относительного количества свинца располагаются в следующий ряд: карбонаты, пироморфит, сульфат, Fe-формы.

Горизонтальная зональность в поведении форм свинца относительно оруденения внутри каждой из выделенных трех зон проявляется в следующем. В рыхлых породах по мере приближения к оруденению увеличивается относительное количество свинца в Fe-форме, в форме пироморфита и убывает в форме окиси и в сумме воднорастворимых, содержащихся в капиллярной влаге и сорбированных формах свинца. В коренных породах зоны окисления по мере приближения к руде относительно увеличивается содержание свинца в формах PbO , $PbSO_4$ железо-марганцевой, сульфидной и убывает в форме пироморфита. В коренных породах ниже зоны окисления по мере приближения к оруденению увеличивается относительное количество свинца в формах сульфидов, железо-марганцевых, окиси и сульфата. Относительное количество свинца в форме пироморфита примерно равно во всех породах, а в виде карбоната и в сумме наиболее подвижных форм (воднорастворимых, капиллярных, сорбированных) несколько уменьшается по мере приближения к рудам.

Преобладающее развитие определенного комплекса форм в каждой из выделенных зон указывает на специфические условия миграции свинца. Так, в рыхлой толще не обнаружено сульфидов, т. е. механического перемещения рудного материала не происходило и образование группы подвижных форм осуществлялось при химической миграции свинца. По-видимому, свинец привносился в легкоподвижных формах, главным образом воднорастворимых, с последующим преобразованием в сорбированную, Fe-форму и др. В виде этих форм и происходило наибольшее закрепление свинца в местах его поступления.

Обычное присутствие фосфора в нижележащих известняках способствовало образованию пироморфита.

Интенсивное перемещение свинца происходило и в зоне окисления. Главную роль при изменении рудного материала играли физи-

ко-химические процессы, приведшие к разрушению сульфидов и закономерному распределению свинца в этой зоне в виде различных форм.

В коренных породах ниже зоны окисления процессы преобразования сульфидов в группу подвижных окисных форм также имели место, но в значительно меньшей степени и при существенно сокращенном перемещении вещества.

Руды остались наиболее свежими и менее всего подверглись процессам растворения, т. е. они являются наиболее поздними образованиями.

Из всего вышесказанного видно, что состав форм свинца на месторождении Узунжал может быть разделен на две основные группы: сульфидную и окисную (все остальные). Большая разница между количеством сульфидной формы в рудах и во вмещающих коренных породах может указывать на существенный разрыв в образовании рудной минерализации во вмещающих породах по сравнению с рудами.

Рассматривая состав форм свинца на месторождении Узунжал и сравнивая их с составом форм меди на месторождениях Нижний Мамон, Ортоайви и Коунрад, можно видеть, что между ними имеются сходные и отличительные черты. Сходство заключается в том, что за счет сульфидов при последующих процессах образуются ряд форм, которые закономерно распространяются в вертикальных и горизонтальных зонах относительно оруденения. Наряду с этим во всех перечисленных месторождениях, исключая Коунрад, наблюдается два рода ореолов: дорудные и связанные с рудами. Эти черты сходства указывают на общность распространения и образования групп форм на разных типах месторождений.

Среди черт отличия следует указать на очень высокое количество окисных форм во вмещающих породах месторождения Узунжал по сравнению с другими, ранее рассмотренными месторождениями. Отсюда можно сделать вывод, с одной стороны, о разном характере дорудных и пострудных процессов, происходящих на месторождении Узунжал и ранее рассмотренных медных месторождениях, а с другой — о том, что месторождение Узунжал в ряду указанных месторождений с разной степенью развития пострудных процессов находится на несколько более ранней стадии.

Как видно на примере месторождения Узунжал, изучение форм нахождения свинца по сравнению с его валовой концентрацией позволяет глубже оценить характер рудо- и ореолообразования. Установленная вертикальная и горизонтальная зональность позволяет с поисковыми целями оценивать присутствие сульфидного оруденения и направление на его местоположение. Одновременно изменения в составе форм могут служить для разбраковки ореолов рассеяния, обнаруживаемых при геохимических съемках.

Участок аномалии Острику

На участке Острику геохимической съемкой в русловых отложениях ручья выявлена аномалия с повышенным содержанием свинца [33]. Аномалия вдоль ручья прослеживается на расстояние 5 км. Наиболее высокое содержание свинца приурочено к нескольким источникам, питающим ручей. Исследование форм нахождения свинца в районе рассматриваемой аномалии преследовало практическую цель оценки природы последней, а также проводилось с целью изучения состава и поведения форм свинца в условиях потока рассеяния.

Участок Острику расположен на территории Эстонии, где архейское кристаллическое основание древней платформы перекрыто сложным комплексом согласно залегающих осадочных пород, представленных песчано-глинистыми отложениями кембрия и карбонатными породами палеозоя. Глубина залегания архейского фундамента несколько сотен метров.

Участок приурочен к пересечению глубинных разломов различного направления. В районе участка залегают толщи карбонатных пород нижнего силура, перекрытых озерно-ледниковыми отложениями четвертичного возраста мощностью 3—5 м. В верхних горизонтах четвертичных отложений развиты подзолисто-болотные почвы с большим количеством гумусового материала. На дневной поверхности наблюдается разветвленная речная сеть с обширными заболоченными и залесенными участками. Реки изобилуют источниками, воды которых относятся к гидрокарбонатному кальциевому типу с низкой минерализацией (300—350 мг/л) и слабощелочной реакцией ($pH=7,2 \div 7,5$). Состав русловых отложений представлен кварцевым песком с примесью гидроокислов железа и карбонатов. Борта русел сложены торфяно-илистым материалом. Состав вод основного источника приведен ниже:

Ионы	Содержание		Ионы	Содержание	
	мг/л	Моляльность		мг/л	Моляльность
Cl ⁻	11	10 ^{-3,3}	Na ⁺ +K ⁺	1,61	10 ^{-4,1}
SO ₄ ²⁻	8	10 ^{-4,1}	Fe ²⁺	0,15	10 ^{-5,52}
HCO ₃ ⁻	336	10 ^{-2,26}	Fe ³⁺	0,095	10 ^{-5,7}
Ca ²⁺	120	10 ^{-2,52}	Pb ²⁺	0,008	10 ^{-7,53}
Mg ²⁺	70	10 ^{-2,54}			

Воды источника прозрачны и не окрашены. На валунах и в кварцевом песке в заводях около источника наблюдается свежевыпавший гель гидроокиси железа. По течению ручья, по мере удаления от его истока, состав вод изменяется в сторону повышения роли органических кислот и окраска воды приобретает коричневый цвет. Геохимическая обстановка одного типа постепенно сменяется другой. Каждая из них в пределах своей области определяет условия миграции и закрепления элементов в потоке рассеяния в разных формах нахождения.

С целью выявления концентраторов свинца изучались пробы различного состава (преимущественно кварцевые или обогащенные органическим материалом), отобранные на разном расстоянии от источника.

В табл. 21 приведены результаты анализа на свинец мономинеральных фракций двух проб, одна из которых (20842-1) содержит большое количество органического материала, а другая (20842-2) — кварцевого песка. Наибольшее количество свинца находится в органическом материале, в окислах и гидроокислах железа. Кварц, альбит и кальцит сами по себе свинца практически не содержат.

Таблица 21

Содержание свинца в различных фракциях, %

Фракция	Проба 20842-1 (Pb = 0,720)			Проба 20842-2 (Pb = 0,146)		
	Содержание фракции в пробе	Содержание свинца во фракции	Доля свинца по фракции	Содержание фракции в пробе	Содержание свинца во фракции	Доля свинца по фракции
Органический материал	60,5	1,0	0,605	4,60	0,60	0,028
Гидрогетит	9,5	1,0	0,095	3,05	0,80	0,024
Магнитная фракция	1,0	1,0	0,010	1,00	1,00	0,010
Кварц, кальцит, полевоы шпат, слабо ожелезненные	28,5	0,02	0,006	6,50	0,001	0,00006
Кварц ожелезненный	0,5	0,1	0,0005	84,06	0,10	0,084

Сходные данные по распределению свинца в мономинеральных фракциях получены во всех других изученных пробах. Это позволяет считать органический материал и гидроокислы железа концентраторами свинца. Указанные образования явились объектом дальнейшего исследования форм нахождения свинца.

Формы нахождения свинца в гидроокислах железа. Гидроокислы железа представляют собой новообразования неправильной формы. По данным рентгеноскопического анализа гидроокислы железа относятся к гидрогетиту.

В гидроокислах железа установлено присутствие следующих форм нахождения свинца: воднорастворимые, сорбированные, окись свинца и пироморфит. Представление о соотношении разных форм приводится по результатам анализа пробы 10 (табл. 22).

Установленные формы нахождения свинца хорошо согласуются с теми, существование которых можно было предполагать, исходя из термодинамического анализа, учитывающего геохимическую обстановку источника и ручья. Расчет велся с использованием принципов, приведенных Р. Гаррелсом [27].

Содержание свинца в различных формах нахождения, %

Формы нахождения свинца	Абсолютное	Относительное
Воднорастворимые	0,0230	1,6
Сорбированные	1,0470	74,8
Окись	0,0091	0,6
Пироморфит	0,3254	23,1

Первоначально выяснялся вопрос о возможности существования карбоната и сульфата свинца, т. е. тех соединений свинца, которые не были обнаружены аналитически. Сравнение произведений растворимости карбоната кальция и свинца ($ПР_{CaCO_3} = 10^{-8,3}$, $ПР_{PbCO_3} = 10^{-13}$) показывает, что в равновесных условиях отношение концентраций ионов кальция к ионам свинца в жидкой фазе должно быть

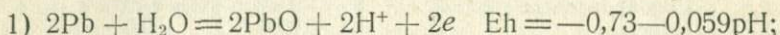
$$[Ca^{2+}]/[Pb^{2+}] = ПР_{CaCO_3}/ПР_{PbCO_3} = 10^{4,7}.$$

В условиях источника данное соотношение может отличаться от ожидаемого. При $[Ca^{2+}]/[Pb^{2+}] > 10^{4,7}$ в осадок будет выпадать карбонат кальция, а ионы будут сохраняться в растворе. При $[Ca^{2+}]/[Pb^{2+}] < 10^{4,7}$, наоборот, в осадке будет накапливаться карбонат свинца. Фактическое соотношение концентраций ионов кальция и свинца равно $10^{5,0}$ (см. выше химический состав вод источника). Это соотношение несколько больше равновесного, что указывает на затрудненные или маловероятные условия в исследуемом источнике для образования карбоната свинца и на благоприятные условия возникновения карбоната кальция. Как уже говорилось, карбонат свинца в осадках источника не обнаружен; карбонат кальция же распространен широко, в том числе и в его гелеподобных образованиях.

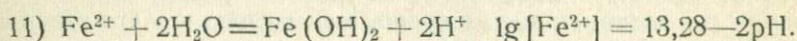
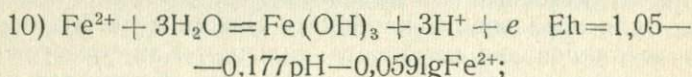
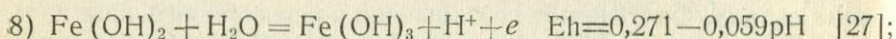
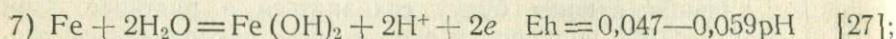
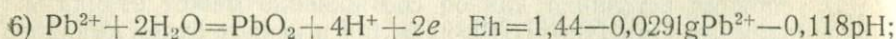
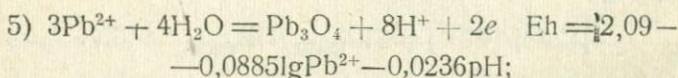
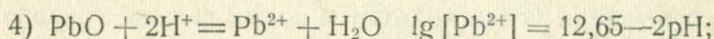
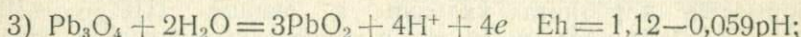
Произведение растворимости сульфата свинца $10^{-7,5}$. При концентрации ионов свинца в растворе $10^{-7,5}$ равновесная концентрация ионов $[SO_4^{2-}]$ должна быть $10^{-0,3}$. Выпадение сульфата свинца в условиях установления равновесия следует ожидать при $[SO_4^{2-}] > 10^{-0,3}$. Концентрация $[SO_4^{2-}] < 10^{-0,3}$ свидетельствует о возможном сохранении ионов Pb^{2+} в растворе без выпадения сульфата свинца в осадок. Фактически концентрация $[SO_4^{2-}] = 10^{-4}$, т. е. намного меньше требуемой равновесными условиями, и, следовательно, возникновение сульфата свинца маловероятно. И действительно, он в осадке не был обнаружен. Р. Гаррелс [27] также указывает на отсутствие поля англезита при $lg[Pb^{2+}] = 10^{-6} \div 10^{-7}$ и $m_{[SO_4^{2-}]} = 10^{-4}$.

Таким образом, и по расчетным данным ни карбоната, ни сульфата свинца в отложениях исследованного источника образоваться не могло.

Возможность нахождения других соединений свинца, существующих одновременно с гидроокислами железа, оценивалось по нижеприведенным реакциям и соответствующим им уравнениям. Часть реакций и уравнений взяты непосредственно у Р. Гаррелса, другие составлены по принципу, указанному в его работе.



Поле свинца находится вне пределов существования воды. Оно также не имеет общих границ с полями других окислов свинца Pb_3O_4 и PbO_2 , так как последние находятся в диаграмме $E_h - \text{pH}$ выше поля PbO .



На рис. 13 приведены поля устойчивости отдельных соединений свинца и железа. Границей устойчивости полей приняты моляльные концентрации Pb^{2+} , Fe^{2+} и Fe^{3+} , равные 10^{-6} . На рис. 13 также нанесен контур условий $\text{pH} - E_h$ в водах и осадках исследуемого источника. Существование соединений свинца и железа, попадающих в этот контур, является термодинамически возможным. Вне этого контура находятся соединения, появления которых в условиях изучаемого источника трудно ожидать. Границы контура нанесены в соответствии со следующими данными. Непосредственно измерено $\text{pH} = 7$ в толще воды источника и ручья. По концентрации HCO_3^- вычислено равновесное pH для осадков с новообразованным CaCO_3 . Оно оказалось равным 9,7. Известно также, что при

соприкосновении с воздухом рН вод изменяется на 1,5 единицы [27]. Границы Eh взяты по Р. Гаррелсу [27]. Для таежно-болотного ландшафта величины Eh колеблются от $-0,2$ до $+0,4$. В исследуемом источнике одновременно могут существовать гидроокислы железа, окись свинца, ионы Fe^{2+} и Pb^{2+} . Наличие Pb_3O_4 и PbO_2 маловероятно, поскольку они существуют при высоком окислительно-восстановительном потенциале, не характерном для вод в условиях болот.

Результаты термодинамического анализа подтверждают возможность существования окиси свинца и ионов Pb^{2+} с гидроокислами железа, что хорошо согласуется с аналитическими данными. В процессе осаждения гидроокислов железа превалирующую роль, по видимому, играли сорбционные и электрокинетические явления. Это привело к концентрации свинца в сорбированной форме.

Свинец в источнике помимо PbO и сорбированного состояния, вероятно, может существовать в форме пироморфита. Последнее непосредственно не рассчитано, так как отсутствуют данные по свободной энергии этого минерала. Тем не менее известно, что гидроокислы железа могут сорбировать до 2—3% фосфора [100], который и является источником для образования пироморфита.

Формы нахождения свинца в органическом материале. Органический материал представлен полуразложившейся растительной маской травяно-осоковой ассоциации. Выделены следующие группы гумуса: битумы, гуминовые кислоты, фульвокислоты, гумины и в остатке гумифицированный органический материал, который не разрушался даже при жестком воздействии серной кислоты и щелочи. Содержания свинца в этих фракциях по двум пробам приведены в табл. 17. Наибольшее количество свинца содержится в фульвокислотах и органических остатках. Основная концентрация свинца в этих пробах слагается из содержаний его в этих фракциях.

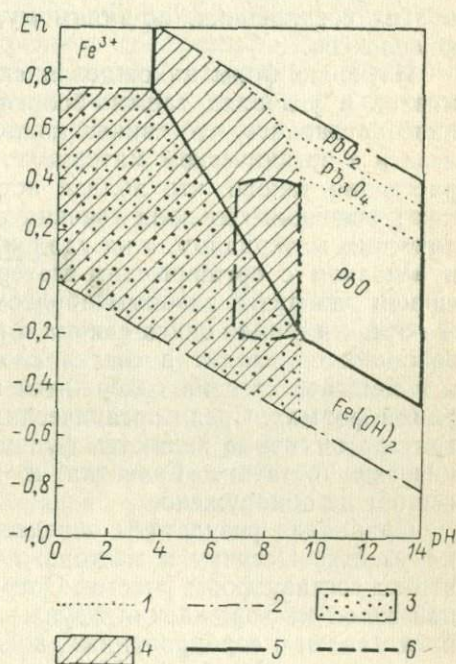


Рис. 13. Совмещенная диаграмма полей устойчивости гидроокислов железа, окислов свинца, Pb^{2+} , Fe^{2+} и Fe^{3+} .

1 — граница между Pb^{2+} и окислами свинца при $lgC[Pb^{2+}]=10^{-6}$; 2 — граница поля существования воды; 3 — поле устойчивости Fe^{2+} ; 4 — то же, Pb^{2+} ; 5 — граница поля $Fe(OH)_3$; 6 — то же, болотных вод источника.

В органических остатках после удаления всех фракций гумуса содержание свинца остается довольно высоким. Оно в 2—3 раза выше, чем в исходной зеленой массе. Остатки имеют коричневую окраску и не растворяются при жестких условиях, что свидетельствует о наличии в них еще более высокополимеризованных и более уплотненных органических соединений, чем гумины. Свинец в этих соединениях, по-видимому, входит в состав органических комплексов.

Изучение форм нахождения свинца в потоках рассеяния элементов в условиях таежно-болотного ландшафта Эстонии позволило установить, что свинец концентрируется в гидроокислах железа и в органическом материале. Распределение свинца в потоке рассеяния таково, что вблизи источника (до 1 км вниз по течению) основная его доля связана с гидроокислами железа и органическим материалом, а на удалении от источника (свыше 1 км) — в основном с органическим материалом. В гидроокислах железа свинец находится главным образом в сорбированной форме, а также отчасти в виде окиси свинца и пироморфита. В гумусовых образованиях он входит в состав сложных органических комплексов и в меньшей степени содержится в сорбированной и воднорастворимой формах. Среди органических соединений основными концентраторами свинца являются фульвокислоты и неразлагаемые органические остатки. Галенита и других собственных минералов свинца не обнаружено.

Сравнивая результаты определений форм нахождения свинца на участке Острику и месторождении Узунжал, можно заметить, что по составу форм участок Острику сходен с верхней вертикальной зоной месторождения Узунжал. В том и другом случае свинец представлен в сорбированных, воднорастворимых, окисных формах и в виде пироморфита. На участке Острику отсутствует свинец в Fe-формах, широко представленных на месторождении Узунжал. Однако свинец вблизи источника преимущественно связан с гидроокислами железа, где он находится в сорбированной форме. Таким образом, на обоих участках связь свинца с железистыми образованиями одинакова, но степень его закрепления разная.

Характерным является тот факт, что на участке Острику свинец главным образом находится в сорбированных и воднорастворимых формах и не закреплен в Fe-формах. На месторождении Узунжал также отмечается постепенное уменьшение с удалением от оруденения относительной доли свинца в Fe-формах и увеличение суммы сорбированных, капиллярных и воднорастворимых форм. Эти данные служат указанием на общность протекающих процессов на существенно разных в геологическом отношении участках, а также на перенос свинца в подвижных водных формах физико-химическим путем. Собственно нахождение свинца в источнике Острику непосредственно указывает на отмечаемый механизм переноса.

Закрепление свинца в органических образованиях, что наблю-

дается на участке Острику, указывает на существование самого верхнего звена в вертикальной зональности форм нахождения. Этим звеном являются металлоорганические формы элементов, которые образуются в почвенном слое. Механизм образования металлоорганических форм, по-видимому, близок к механизму образования любых других форм, которые возникают при миграции и взаимодействии элементов с какими-либо природными сорбентами, ионами и т. д. с созданием прочных соединений. Миграция на поверхность элементов в воднорастворимых соединениях и взаимодействие с такими сильными комплексообразователями, как органические кислоты почв, обеспечивают возникновение металлоорганических соединений.

Формы нахождения молибдена в ореолах рассеяния молибденовых месторождений

Исследования проводились в Казахстане на Каратасском рудном поле, в пределах которого расположено несколько месторождений и рудопроявлений, связанных с зонами скарнирования. Рудное поле, по данным А. В. Горского, Р. Р. Стебловского и Л. И. Серикова, сложено гранитоидами каледонского и раннегерцинского (верхнедевонского) интрузивного комплекса. Среди интрузивных пород в виде ксенолитов заключены блоки силурийских известняков. Кроме них встречаются небольшие участки девонских и карбоновых осадочно-метаморфических и эффузивно-туфогенных пород. Коренные породы перекрыты толщей неоген-четвертичных осадочных отложений, представленных глинами с прослоями галечников и песков. Общая мощность рыхлых отложений составляет 15 м. Верхняя часть коренных пород подверглась в мезозое интенсивному выветриванию. Граница зоны выветривания находится на глубине 15—30 м.

Месторождение молибдена относится к формации медно-молибденовых рассеянных прожилково-вкрапленных руд. Вмещающими породами являются девонские гранодиориты и перекрывающие их эффузивные породы карбона. Рудная минерализация представлена сетью тонких кварц-молибденитовых прожилков типа штокверка.

На участке молибденового месторождения исследования проводились по двум профилям скважин специального назначения (картировочные с подъемом керна) и по двум профилям скважин глубокого бурения.

В коренных породах определялись формы нахождения молибдена: молибден в формах молибдита, повеллита, Fe-форм и молибденита. Оценивалось также содержание воднорастворимого и сорбированного молибдена. Молибден в последних формах присутствует в весьма малых количествах. Молибден в Fe-формах, молибдитовой и повеллитовой имеет низкое содержание в пробах вблизи дневной поверхности и в отдельных точках в глубоких горизонтах массива гранодиоритов.

Относительное содержание молибдена в форме молибденита практически по всем пробам, отобранным глубже 50—70 м, за редким исключением составляет 95—100%. Около дневной поверхности это содержание закономерно снижается до 50—20%. У дневной поверхности уменьшению относительных количеств молибдена в сульфидной форме соответствует увеличение относительных долей молибдена главным образом в Fe-формах, в меньшей мере в формах повеллита и молибдита.

Состав и поведение форм нахождения молибдена указывает на то, что в пределах массива гранодиоритов молибденовое оруденение более или менее однородно. Оно геологически представляет собой одно образование с колебаниями в величинах концентрации молибдена.

Характер распределения форм нахождения молибдена в зоне окисления изучался в пробах, отобранных из керна картировочных скважин, расположенных по профилям, пересекающим рассматриваемое молибденовое месторождение.

На рис. 14 (см. вкладку) показаны результаты определения форм нахождения молибдена по одному из исследованных профилей. Валовое содержание молибдена достигает десятых долей процента в пределах рудной зоны и постепенно убывает с удалением от оруденения, несколько повышаясь в районе скв. 12.

Молибден в сорбированной форме более или менее повторяет контуры ореола по валовой концентрации. Количество сорбированного молибдена не превышает $5 \cdot 10^{-4}\%$. Пробы с указанным содержанием группируются вблизи известного оруденения; при удалении от последнего содержание снижается до $5 \cdot 10^{-6}\%$ и меньше.

Аналогично поведение молибдена в воднорастворимых и Fe-формах. Воднорастворимый молибден имеет концентрацию в пределах от $1 \cdot 10^{-6}$ до $2 \cdot 10^{-4}\%$, которая более или менее одинаково распределена по всему исследованному разрезу. Наблюдается некоторая тенденция повышения содержания воднорастворимого молибдена к верхним рыхлым горизонтам, а также к участкам вблизи оруденения.

Количества молибдена в Fe-формах составляют десятки процентов от валовой концентрации (до 70%). Около известной рудной зоны содержание молибдена в Fe-формах $5(10^{-3} \div 10^{-2})$ и иногда выше. В удалении от оруденения, за исключением призабойного участка по скв. 12, оно снижается до $5 \cdot 10^{-4}\%$ и ниже. Такую же картину можно видеть в поведении молибдена в форме молибдита при общем более низком его количестве по сравнению с Fe-формами.

Существенно иное поведение молибдена в формах молибденита и отчасти повеллита. В форме повеллита молибден распространен весьма ограниченно. Он установлен в самом оруденении, у забоя скв. 8 и лишь в отдельных пробах остальных скважин. Несколько большее число проб с молибденом в форме повеллита наблюдается по скв. 12 (в тех же пробах, где отмечается повышение валовой

концентрации молибдена, указывающей на существование в этом районе на глубине новой рудной зоны). Таким образом, молибден в форме повеллита концентрируется в основном вблизи оруденения и, вероятно, не распространяется далее, чем на 100—120 м.

Также вблизи оруденения концентрируется молибден в форме молибденита. Ореол молибдена в этой форме не наблюдается далее скв. 10 (~350 м) и затем вновь фиксируется в скв. 12. Количество молибдена в сульфидной форме в самой рудной зоне составляют более 0,1 и в ореоле до $5 \cdot 10^{-4}\%$, что равно десяткам процентов от валовой концентрации.

Анализируя результаты наблюдений по распределению форм нахождения молибдена на данном профиле, можно видеть, что в ореоле молибдена, имеющего распространение свыше 1 км от известного оруденения, поведение отдельных форм не одинаково. Молибден в формах повеллита и молибденита образует локальные поля и группируется внутри и вблизи рудной зоны. Другие формы нахождения молибдена (Fe-формы, молибдитовая, сорбированные и воднорастворимые) распространяются далеко от собственно оруденения. Именно в этих формах, и в основном в Fe-формах, обеспечивается значительное распространение валового молибдена в породах. Различное поведение молибдена в отдельных формах по отношению к оруденению обуславливает изменение структуры ореола по составу форм. Указанная зональность в составе форм может быть использована для углубленной характеристики ореолов и локализации оруденения. В частности, на исследованном участке обнаружение молибдена в повеллитовой и молибденитовой формах в пробах скв. 12 послужило основанием рассматривать повышение концентрации валового молибдена как признак новой рудной зоны. Заданная в этом участке скважина вскрыла ожидавшееся оруденение.

Наблюдаемое поведение отдельных форм и групп форм нахождения молибдена в ореолах рассеяния молибденового месторождения аналогично тому, которое отмечалось для распределения форм нахождения меди и свинца. Слишком малая доля окисных форм молибдена в самих молибденовых рудах в пределах сравнимых глубин указывает на весьма слабое развитие вторичных процессов на молибденовом месторождении (аналогично участку Ортоайви), а резкий градиент возрастания количеств окисных форм вблизи дневной поверхности — на недавнее и энергичное вступление месторождения в процесс гипергенного изменения.

Формы нахождения молибдена, так же как и указанных выше элементов, распределяются зонально относительно руд. Вертикальная зональность выражается в том, что для каждой из зон существует свой комплекс форм: в верхней зоне это группа окисных форм плюс сульфидная, в нижней — сульфидная. Горизонтальная зональность проявляется в относительном изменении содержания по мере приближения к рудам; в верхней зоне — в увеличении молибдена в сульфидной форме и в форме повеллита и в уменьше-

нии в составе остальных форм, в нижней — в увеличении молибдена в сульфидной форме. Поскольку в нижней зоне преимущественно развита сульфидная форма молибдена, постольку распределение сульфидного молибдена совпадает с распределением его валовой концентрации.

Особенностью молибденового ореола по составу форм нахождения молибдена является тот факт, что основная доля вторичного молибдена присутствует в виде Fe-форм. Относительные количества молибдена в этих формах превышают таковые для свинца и тем более для меди.

Формы нахождения никеля в ореолах рассеяния никелевых месторождений

Распределение форм нахождения никеля изучалось в ореолах рассеяния и рудах медно-никелевых месторождений Кольского полуострова и Воронежской области.

В пробах, отобранных из керна скважин, определялись следующие группы форм никеля:

1) никель в магнетите и других кислородных соединениях (группа треворита);

2) никель в Fe-форме, связанный с гидроокислами железа и марганца;

3) никель в пентландите;

4) никель в пирротине;

5) никель силикатный, содержащийся как в виде собственных силикатов никеля (ревдинскит, гарниерит и др.), так и в виде изоморфной примеси в оливине, серпентине и других силикатах.

В табл. 23 представлены результаты определения форм нахождения никеля в рудах медно-никелевых месторождений Кольского полуострова и Воронежской области. Из приведенных данных видно, что никель преобладает в форме пентландита, относительное содержание в которой достигает 80—85%. Исключение составляют руды Нижнего Мамона, где содержание никеля в форме пентландита не превышает 64%. Весь никель руд сосредоточен главным образом в сульфидных формах, в сумме которых он составляет 93—97%. Никель силикатный и в остальных формах находится в незначительном количестве.

Во вмещающих руды породах распределение форм нахождения никеля иное, чем в рудах.

На месторождении Ортоайви (Кольский полуостров) формы нахождения никеля изучались в коренных породах, пересеченных рядом скважин (краткое геологическое описание дано выше при характеристике распределения форм нахождения меди).

На рис. 15 показаны результаты определений никеля в различных группах форм. Общее валовое содержание никеля во вмещающих породах обычно меньше 0,1%. Непосредственно в рудном теле содержание никеля повышается до 0,4% и более. В нижней толще

Формы нахождения никеля* в медно-никелевых рудах

Месторождение	Группа треворита	Fe-форма	Группа пентландита	Группа пирротина	Сумма сульфидов	Группа силикатов	Валовое со- держание, %
Мончегорское (Кольский п-ов)	0,081	0,0061	2,47	0,42	2,89	0,038	3,0151
	2,7	0,2	81,5	13,9	95,4	1,2	
Камми-Киви (Кольский п-ов)	0,28	0,27	4,21	0,68	4,89	0,027	5,2240
	5,3	0,5	80,6	13,0	93,8	0,5	
Нижний Мамон (Воронежская обл.)	0,022	0,0003	0,284	0,13	0,414	0,0031	0,4404
	5,0	сл.	64,5	29,5	93,8	0,7	
Аллареченское (Кольский п-ов)	0,037	0,0006	1,87	0,29	2,16	0,011	2,2086
	1,7	сл.	84,5	13,1	97,6	0,5	

* В числителе — абсолютное содержание, %; в знаменателе — относительное, %.

перидотитов в районе скв. 1576 концентрация никеля увеличена до 0,2%.

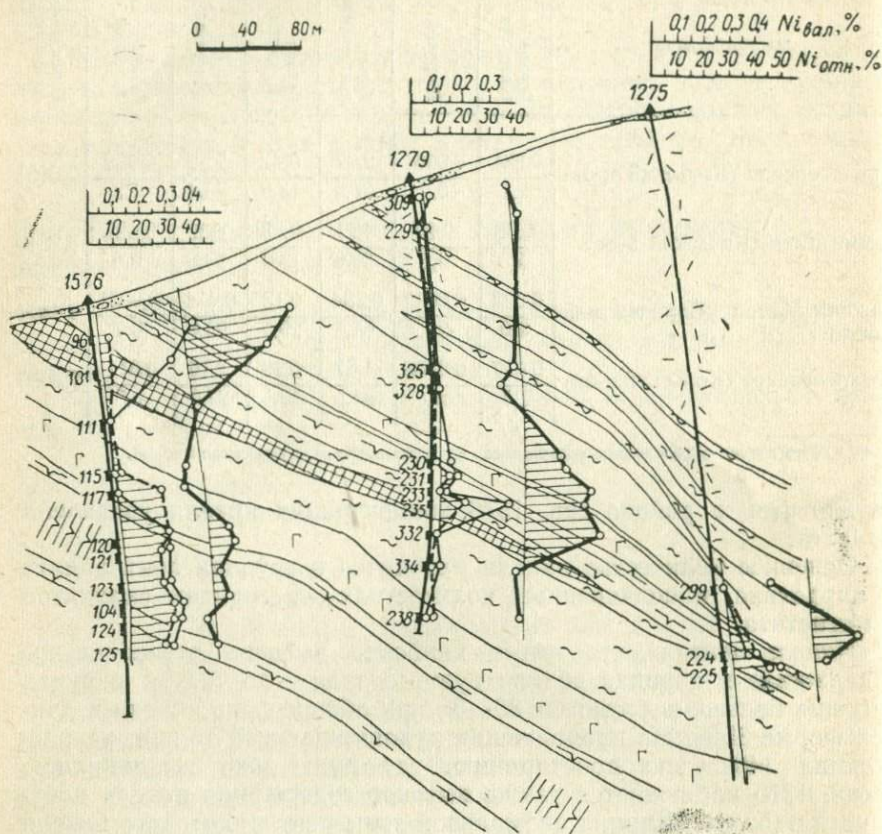
Основное количество никеля находится в группах пентландита и пирротина, в подчиненных количествах — в группах силикатов и магнетита.

Никель пентландита имеет наиболее высокое относительное содержание в породах вблизи рудного тела — до 76,5%; в рудах оно еще больше и достигает 80—85 при общем фоне никеля в данной форме 35%. На продолжении рудовмещающей толщи, на расстоянии 140 м по простиранию, где руды уже выклинились, в скв. 1275 наблюдается также высокое содержание никеля пентландита (52%). Ширина аномальной зоны пентландитового никеля вкрест простирания составляет 110 м, превышая ширину аномальной зоны по валовой концентрации в 10 раз. В нижней толще перидотитов содержание никеля в форме пентландита повышается до 45%.

Никель группы пирротина имеет низкое относительное содержание в рудах и околорудных породах (7—10%), которое повышается до 50% в породах осадочно-туфогенной толщи и в среднем до 25% в филлитах. Таким образом, для никеля в группе пирротина характерно увеличение относительного содержания на участках, удаленных от рудных тел, и уменьшение в промышленных эпигенетических рудах.

Никель в группе силикатов содержится в наименьших относительных количествах в районе руд и рудовмещающих пород (первые единицы процентов); содержание его повышается по мере удаления от руды до 45%. Эта группа форм является характерной

для толщ габбро. По мере выклинивания рудного тела относительное содержание никеля увеличивается также и в рудовмещающей толще перидотитов (скв. 1275).



Своеобразной формой является никель, связанный с магнетитом, — никель группы треворита. В габбро и других «пустых» породах его относительное содержание минимально — 0,2%, в районе же рудного тела последнее повышается до 7—10, а на участке выклинивания рудного тела (скв. 1275) достигает 20%. В нижней толще перидотитов (скв. 1576) никель в группе треворита содержится также в количестве 20%, что может указывать, с одной стороны, на перспективность толщи, а с другой — на удаленность данного участка опробования от рудного тела.

Рассматривая распределение форм нахождения никеля на месторождении Ортоайви, можно видеть различие в поведении форм никеля в эпигенетических рудах и прилегающих к ним участках по сравнению с участками, где развита сингенетичная вкрапленность. Рудные тела и рудовмещающие толщи сопровождаются руд-

ными ореолами, характеризующимися высоким относительным содержанием никеля в группе пентландита (до 76%) и низким содержанием в группах треворита (до 10%), силикатов, пирротина

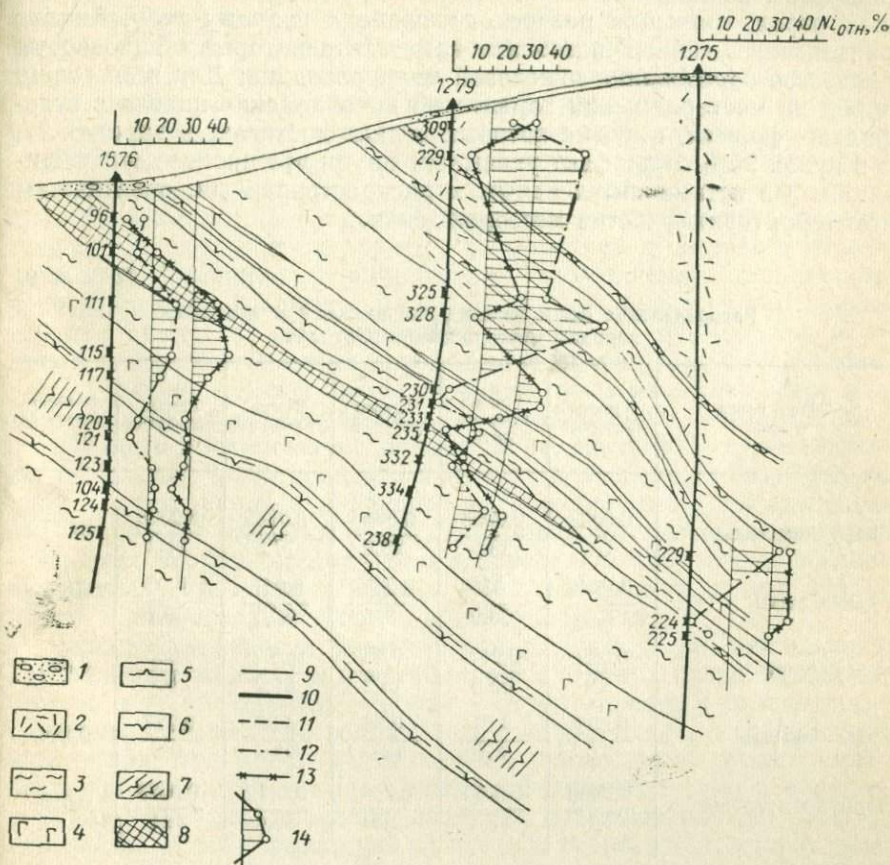


Рис. 15. Распределение форм нахождения никеля. Месторождение Ортоайви.
 1 — моренные отложения; 2 — осадочно-туфогенная толща; 3 — филлиты; 4 — габбро; 5 — пироксениты; 6 — перидотиты; 7 — оруденелые перидотиты; 8 — медно-никелевые руды; 9 — валовая концентрация никеля, %; 10 — относительная (10 — в группе пентландита, 11 — в группе треворита, 12 — в группе пирротина, 13 — в силикатной форме); 14 — превышение содержания никеля над фоновым.

(единицы процентов). По мере удаления от руд по простиранию рудовмещающей толщи постепенно увеличивается относительное содержание никеля в группах треворита и силикатов. Вкрест простирания рудные ореолы затухают, накладываясь на ореолы, обусловленные сингенетичной вкрапленностью. В участках с развитием этой вкрапленности в габбро, филлитах, осадочно-туфогенных породах преобладающей формой является или никель пирротина (породы осадочно-туфогенной толщи, филлиты), или никель сили-

катов (габбро). По простирацию рудные ореолы распространяются на расстояние 140 м и больше, вкрест простираения — до 110 м.

В табл. 24 приведены обобщенные результаты по распределению форм нахождения никеля на месторождении Ортоайви в толщах пород, имеющих разное отношение к рудному телу. Анализ приведенных данных позволяет наметить некоторые общие черты процессов образования никелевой минерализации. Для всей толщи пород на месторождении характерно преобладание никеля в сульфидных формах, в сумме которых никель достигает в породах 77, а в рудах 95%. Этот факт указывает на то, что процесс сульфидизации был весьма интенсивным и распространенным, охватившим всю территорию участка месторождения.

Таблица 24

Распределение форм нахождения никеля* в коренных породах месторождения Ортоайви

Толщи пород и зоны	Группа треворита	Группа пентландита	Группа пирротина	Сумма сульфидов	Группа силикатов	Вадовое содержание, %
Надрудная толща	0,0002	0,0053	0,0086	0,0139	0,0038	0,0179
	1,1	29,6	28,2	77,8	21,2	
Рудная зона	0,0042	0,0358	0,0052	0,041	0,02	0,0652
	6,4	55,0	8,0	63,0	30,7	
Руды бедные	0,029	0,217	0,05	0,267	0,033	0,329
	8,8	65,8	15,2	81,0	10,1	
Руды богатые	0,307	4,21	0,68	4,89	0,027	5,224
	5,9	80,6	13,0	93,6	0,5	
Подрудная толща	0,0006	0,0071	0,004	0,0112	0,0073	0,019
	3,1	37,4	21,0	58,4	38,5	

* В числителе — абсолютное содержание, %; в знаменателе — относительное, %.

Абсолютное содержание пирротинового никеля во вмещающих породах соизмеримо с количествами пентландитового. Однако в рудной зоне и в рудах пентландитовый никель на порядок и больше превышает количества пирротинового. Относительное содержание пирротинового никеля от вмещающих пород к рудам снижается, а пентландитового возрастает, отражая их обратную связь друг с другом. Наблюдаемые зависимости указывают, что либо одновременно образовались обе формы никеля, но в разных количественных отношениях во вмещающих породах и рудах, либо сначала образовалась одна из названных форм, а затем проявился процесс ее преобразования в другие.

В случае изменения пирротина в пентландит должно высвободиться железо и возможен процесс образования форм нахождения никеля, ассоциируемых с железом (например, никель в группе треворита). В рассматриваемом случае между количествами никеля в составе пирротинов и треворита должна быть обратная связь. Наоборот, если пентландит изменялся в пирротин, то в таком процессе необходим привнос железа и образования форм никеля с железом вообще могло не быть или между никелем в этой группе и никелем в сульфидных формах не должно быть какой-либо связи.

Полученный материал показывает, что в ряду надрудная толща — подрудная толща — рудная зона — руды достаточно отчетливо проявляется зависимость увеличения относительного количества никеля в группе треворита с увеличением в составе пентландита и уменьшением в пирротинах. Наблюдаемая зависимость непосредственно указывает на существование процесса пентландитизации пирротина непосредственно в районе рудных зон, в то время как во вмещающих породах этот процесс выражен слабее.

Поведение никеля в группе силикатов показывает его более или менее одинаковое распределение в относительных концентрациях с некоторым увеличением в подрудной толще до 40% и уменьшением до десятых долей процента в рудах. Распределение силикатного никеля в надрудной и подрудной толщах обратно распределению пирротинового, что в какой-то мере может указывать на взаимосвязь этих форм и переход одних в другие. Однако имеющиеся данные недостаточны для выяснения роли силикатного никеля в процессах преобразования форм и рудообразования.

Разное соотношение форм никеля в рудах и во вмещающих породах, выражающееся в преобладании в рудах пентландитового никеля, а во вмещающих породах — пирротинового и силикатного, с резкими изменениями абсолютного и относительного содержания никеля при переходе от руд к породам указывает на одновременность процессов образования никелевой минерализации в породах и рудах и на существование сложных взаимоотношений многих явлений на месте образования самих руд. В частности, можно ожидать, что процесс пентландитизации пирротинов наиболее поздний в цепи преобразований форм нахождения никеля и от степени его развития зависит степень концентрирования никеля в рудах.

На месторождении Нижний Мамон формы нахождения никеля изучались в коренных породах одной из скважин (геологическая справка дана выше, при описании распределения форм нахождения меди).

По данным определения форм нахождения никель пентландита во всех пробах колеблется от 56,8 до 74,3, никель силиката от 3,6 до 11, никель пирротина в среднем 10—20, никель треворита 4—18%

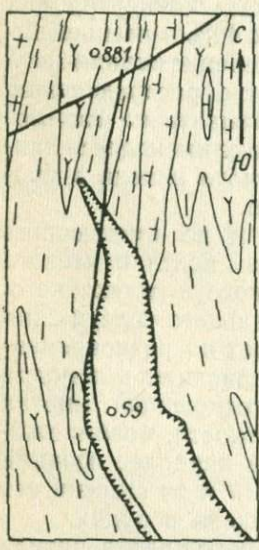
Полученные данные показывают, что никель пентландита распределен по всей толще и не наблюдается его избирательного заметного концентрирования в определенной зоне. По-видимому, рас-

20 40 60 80 100 Ni вал. %
 $5 \cdot 10^{-3}$ $2 \cdot 10^{-2}$ $3 \cdot 10^{-2}$ $4 \cdot 10^{-2}$ $5 \cdot 10^{-2}$ Ni отн. %

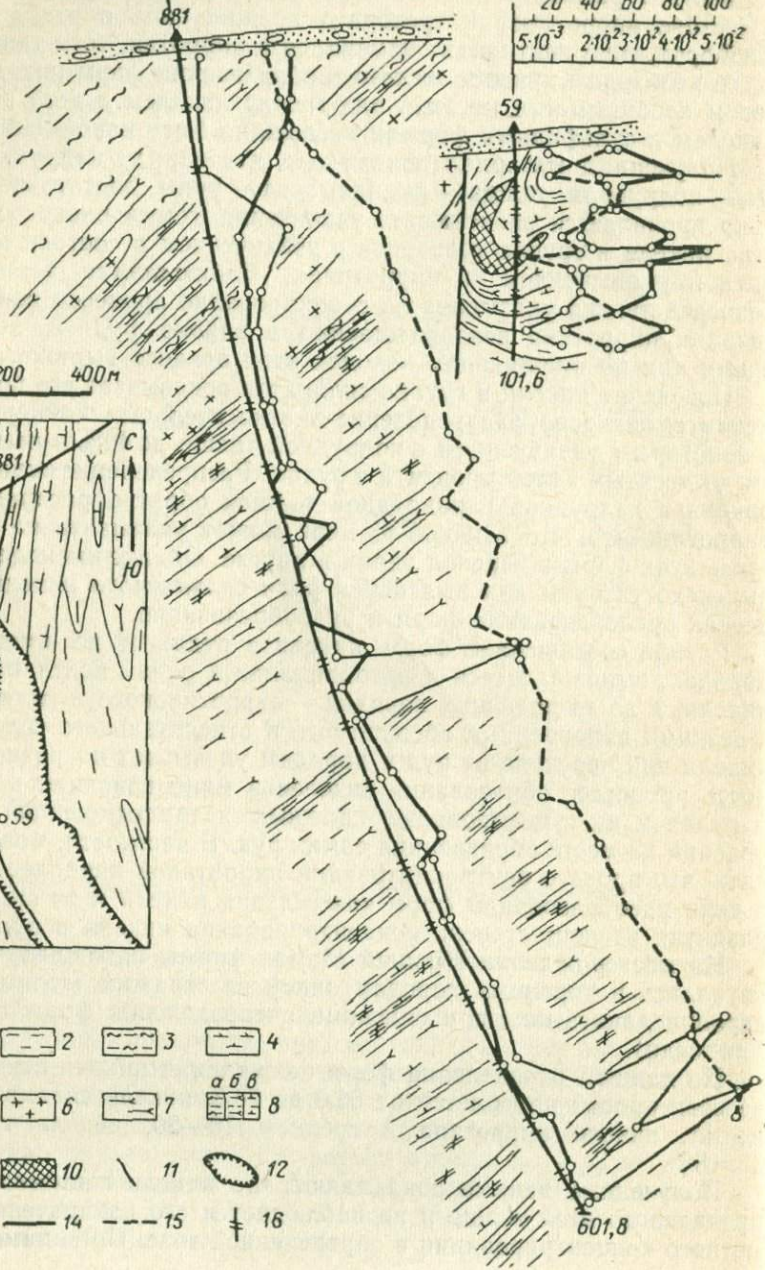
0 40 80 м

20 40 60 80 100
 $5 \cdot 10^{-3}$ $2 \cdot 10^{-2}$ $3 \cdot 10^{-2}$ $4 \cdot 10^{-2}$ $5 \cdot 10^{-2}$

0 200 400 м



- | | | | |
|----|----|----|----|
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| 5 | 6 | 7 | 8 |
| 9 | 10 | 11 | 12 |
| 13 | 14 | 15 | 16 |



пределение и перераспределение рудного вещества при образовании массива гипербазитов и при последующих процессах метаморфизма не привели к консолидации никеля в рудные тела и к образованию промышленных пентландитовых руд с высокой концентрацией никеля на рассматриваемом участке.

На рис. 16 приведены результаты анализа валового, силикатного и сульфидного (преимущественно пентландитового) никеля на месторождении Аллареченском по двум скважинам, одна из которых находится в пределах самого месторождения (скв. 59), а другая (скв. 881) за его пределами на расстоянии 300 м по простиранию рудовмещающих пород.

В пробах рудной скважины при колебании валовой концентрации никеля в пределах сотых долей процента преобладает никель в группе сульфидных форм (свыше 60%). В районе рудного тела относительное содержание сульфидного никеля (преимущественно пентландитового) достигает 90%. В скв. 881 при низкой валовой концентрации никеля по всей скважине и некотором увеличении количества никеля к забою повышается относительное содержание сульфидного никеля только на самых верхних горизонтах коренных пород, которые являются рудовмещающей толщей, но удаленной от самих руд на 300 м по простиранию. На остальном протяжении скважины преобладает никель в силикатной форме, а количество сульфидного никеля падает до 10—20%. Наблюдаемый результат показывает, что ореол сульфидного никеля хорошо отражает распространение промышленных руд на глубину. Размеры ореола оказываются значительными и позволяют обнаружить руды Аллареченского месторождения на расстоянии 300 м по простиранию пород.

Определение форм нахождения никеля на медно-никелевых месторождениях показало, что различные его генерации характеризуются своим соотношением форм нахождения. В эпигенетических рудах и сопровождающих их рудных ореолах преобладающим является никель группы пентландита (70—90%), относительное количество которого постепенно убывает по мере удаления от руд. На участках развития сингенетичной вкрапленности относительное содержание пентландитового никеля падает до 35% и ниже (10—20%); преобладающими формами являются никель силикатный и пирротинный. Размеры ореолов сульфидного и пентландитового никеля по простиранию пород достигает 300, вкрест простирания — 100—150 м.

Рис. 16. Формы нахождения никеля. Аллареченское месторождение.

1 — моренные отложения; 2 — биотитовый гнейс; 3 — амфибол-биотитовый гнейс; 4 — амфиболит; 5 — гранито-гнейсы; 6 — микроклиновые граниты; 7 — плагиомикроклиновые граниты; 8 — мигматит плагиомикроклинового гранита (а — по амфибол-биотитовому гнейсу, б — по биотитовому гнейсу, в — по амфиболиту); 9 — ультраосновные породы; 10 — медно-никелевые руды; 11 — тектонические разломы; 12 — контур карьера; концентрация никеля, %: 13 — валовая, 14, 15 — относительная (14 — в сульфидной форме, 15 — в силикатной); 16 — интервал опробования.

Наблюдаемые закономерности могут быть использованы для оценки характера никелевой минерализации на обследуемых участках и изучения околоскважинного пространства с целью поисков промышленных руд.

Поведение форм нахождения элементов в масштабе рудных полей

Устанавливаемая зональность состава форм нахождения элементов в пределах месторождений дала повод думать о возможности ее использования для оценки природы и разбраковки геохимических аномалий, а также для установления направления и примерного расстояния от мест отбора проб до ожидаемого оруденения. Одновременно можно было предполагать, что изменения в структуре состава форм могут прослеживаться при исследовании больших участков и более тонко, чем по валовой концентрации, отражать характер особенностей ореола и его связи с оруденением.

Для мелкомасштабных наблюдений в общем случае может быть использован материал из рыхлых или коренных пород с разных глубин. Формы нахождения элементов удобно группировать для сокращения аналитических операций, тем самым увеличивается производительность анализа и число исследуемых проб. Группирование в каждом случае требует предварительных исследований. В первую очередь желательно выделить группы локальных и далекоидущих форм нахождения элементов. В указанные группы целесообразно включать те формы, которые наиболее резко меняются с увеличением расстояния от оруденения в соответствии с глубиной отбора проб. Обычно при мелкомасштабных исследованиях пробы отбираются из наземных закопашек или из керна картировочных скважин, углубляющихся лишь на первые метры в коренные породы. При отборе проб из делювиального материала с поверхности (при небольшой мощности рыхлых отложений) или из плотиковой части рыхлых пород и верхнего горизонта коренных пород с помощью скважин (при заметной мощности рыхлых отложений) наиболее эффективными группами форм могут быть ферри-марганцевые или сумма окисных, включая ферри-марганцевые, а также сульфидные для всех исследованных элементов: свинца, молибдена, меди и никеля. Первая группа играет роль далекоидущих форм нахождения элементов, вторая — локальных. Для ореолов меди особый интерес представляет группа восстановленных форм, главным образом вторичных сульфидов, которые являются в большинстве случаев также локальными формами нахождения элементов.

При большой мощности рыхлых отложений и в пробах с поверхности основными концентраторами элементов являются железомарганцевые образования и органические соединения. Выделение отдельных форм нахождения элементов или их групп, связан-

ных с каким-либо главным концентратором в данной зоне, позволяет выявить ореолы на участках, где по валовой концентрации элементов последние не открываются.

На глубоких горизонтах коренных пород доминирующими формами являются сульфидные и отчасти окисные.

В соответствии с указанными принципами нами обследовались некоторые участки большого протяжения. Исследования проводились по профилям длиной от 5—6 до 20 км. Пересечения были выполнены через Каратасское рудное поле, Коунрадский гранитоидный массив, Нижнемамонский массив ультраосновных пород и участок Ортоайви в пределах печенгской свиты, участок Красноярского месторождения на Рудном Алтае и др.

Каратасское рудное поле

По профилю длиной 20 км были пробурены скважины, керн которых с разных горизонтов анализировался на локальные и далекоидущие формы нахождения свинца и молибдена. В группу локальных форм нахождения молибдена в соответствии с вышеизложенными результатами наблюдений на молибденовом месторождении включены сульфидная и повеллитовая; в группу далекоидущих форм вошли воднорастворимые, сорбированные, молибдитовая и Fe-формы. К локальным формам свинца отнесены сульфидные, карбонатные и сульфатные; к далекоидущим — воднорастворимые, сорбированные, фосфат-ванадат-арсенатные и ферри-марганцевые.

На исследуемом профиле (рис. 17, см. вкладку) выделяется четыре аномальных участка по молибдену. Наиболее высокая валовая концентрация молибдена в пробах и наибольшие размеры ореола наблюдаются на молибденовом месторождении. Два других ореола в южной части профиля связаны с соответствующими двумя полиметаллическими месторождениями. Четвертый ореол находится в районе скв. 28—31.

Контур ореола на молибденовом месторождении с концентрацией $5 \cdot 10^{-4}\%$ и выше уходит на глубину и охватывает расстояние свыше 2,5 км. Ореол с контуром $5 \cdot 10^{-5}\%$ превышает 3,7 км. В состав ореола входят далекоидущие и локальные формы. Размеры ореола по локальным формам (~ 1 км в своем основном развитии) заметно меньше размеров ореола по далекоидущим.

На полиметаллических месторождениях ореол молибдена существенно слабее, чем на молибденовом. Концентрация валового молибдена не превышает $5 \cdot 10^{-5}\%$. Ореол представлен отдельными пробами, по которым нельзя проследить непрерывное изменение концентраций. Локальные формы молибдена на первом полиметаллическом месторождении (скв. 3) отсутствуют, а на втором (между скважинами 37, 38) зафиксированы в одной пробе с концентрацией около $5 \cdot 10^{-6}\%$. Далеконидущие формы молибдена повторяют контуры ореола по валовой концентрации.

Ореол, отмеченный в скважинах 28—31, характеризуется концентрацией молибдена $5 \cdot 10^{-5}\%$. Размеры его по профилю значительны (до 4 км). Однако он не распространяется на глубину и приурочен только к верхним горизонтам. Локальные формы молибдена практически отсутствуют в зафиксированном ореоле. По отношению к далекоидущим формам распространение локальных форм смещено на северо-запад. Учитывая крайне слабое развитие локальных форм, их смещение относительно далекоидущих форм, а также ограничение в распространении ореола в исследуемом профиле на глубину, можно думать, что обнаруженный ореол представляет собой удаленную краевую часть ореола, центральные зоны которого должны быть к западу или востоку от профиля.

На рис. 17 показано изменение относительного содержания рассматриваемых форм для коренных пород (3 нижние пробы по каждой скважине). Относительная доля молибдена в локальных формах по коренным породам образует две аномалии. Одна из них большая (скважины 26—7) соответствует молибденовому месторождению, а другая меньшая (скважины 36, 37) — краевой части полиметаллического. На большом удалении от мест присутствия локальных форм относительное количество молибдена в далекоидущих формах возрастает до 100%.

Таким образом, распределение форм нахождения молибдена на исследованном профиле довольно показательно. В пределах всего профиля только в районе молибденового месторождения локальные формы образуют четкий ореол. По этому признаку уверенно констатируется присутствие молибденового оруденения. В остальных ореолах локальные формы молибдена либо отсутствуют, либо представлены крайне слабо. Тем самым эти ореолы не являются непосредственными показателями молибденового месторождения, но могут быть использованы как критерий, обуславливающий целесообразность обследования прилегающих участков, на которых может находиться оруденение. Вместе с тем слабо развитые ореолы локальных форм служат показателем нахождения полиметаллических руд или, точнее, руд, не являющихся молибденовыми. Для характеристики последних целесообразно исследовать поведение форм нахождения соответствующих элементов.

Аналогичные результаты были получены при изучении распределения форм нахождения свинца на рассматриваемом профиле. Ореолы свинца по исследованному профилю удовлетворительно характеризуют полиметаллические месторождения. Присутствие в ореолах локальных форм нахождения свинца с достаточной надежностью позволяет отнести их к рудным.

Выполненные исследования по длинному профилю через Каратасское рудное поле показывают, что среди ряда аномалий с помощью форм нахождения элементов достаточно надежно можно выделять аномалии, связанные непосредственно с молибденовыми и полиметаллическими рудами. Анализ соотношений пространственного размещения локальных и далекоидущих форм дает

представление о направлении возможного расположения сульфидного оруденения. Размеры наблюдаемых ореолов характеризуют вероятные расстояния от мест отбора проб до рудных зон.

Коунрадское рудное поле

На Коунрадском рудном поле исследования проводились на трех профилях, пересекающих месторождение Медный Коунрад в разных направлениях. Пробы отбирались из наземных закопшек и обнажающихся коренных пород. На рис. 18 представлены результаты определения локальных и далекоидущих форм нахождения меди в пробах коренных пород на одном из профилей. В группу локальных включены формы меди в виде первичных и вторичных сульфидов, а также в виде металлической меди. К далекоидущим формам отнесены воднорастворимые, сорбированные, сульфатная, карбонатная и Fe-формы.

Валовое содержание меди своеобразно, оно колеблется от тысячных до сотых долей и достигает десятых долей процента на месторождении Медный Коунрад. На профиле можно выделить четыре аномалии с повышенным содержанием меди, одна из которых отвечает Коунрадскому месторождению.

Содержание меди в группе далекоидущих форм, представленных в основном окисными ее соединениями, меняется вдоль профилей в пределах до первых сотых долей процента. Оно в основном повторяет поведение валовой концентрации меди с выделением отмеченных выше аномалий. Относительное количество меди в далекоидущих формах в большинстве проб составляет 60—70%. Оно понижается до 20—30% в районе аномалии над месторождением Коунрад, а также в начальной и средней части профиля. На других аномалиях снижения относительных количеств меди в рассматриваемых формах не наблюдается.

Медь во вторичных сульфидах составляет тысячные до первых сотых долей процента. Заметное увеличение содержания меди в этих формах отмечается только на самом месторождении Коунрад. Здесь же наблюдается высокое относительное содержание меди в локальных формах, достигающее 60—80%. Аналогичное повышение относительной доли меди в локальных формах имеет место в начальной и средней частях профиля, т. е. там, где понижается относительное количество меди в далекоидущих формах.

На аномалиях, которые были выделены при определении валовой концентрации меди, не наблюдается повышения относительного содержания меди в группе локальных форм, за исключением аномалии, находящейся непосредственно над месторождением Коунрад.

Полученные данные указывают на однозначное выделение аномалии над месторождением Коунрад. Прочие аномалии обеспечены медью в далекоидущих формах и не связаны непосредственно с медными рудами. Аномалия над месторождением Коунрад по

валовому содержанию меди характеризуется размерами в меридиональном и широтном направлениях порядка 0,5 км. По распределению относительных количеств меди в локальных и далекондущих формах размеры ореола достигают 1,5 км.

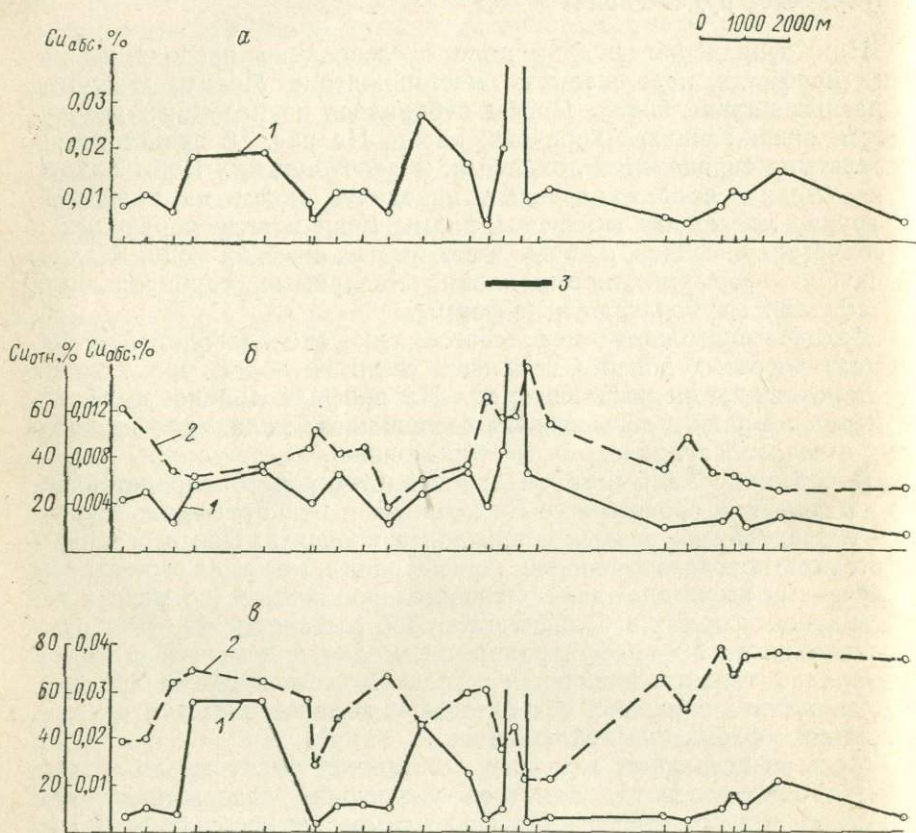


Рис. 18. Формы нахождения меди. Коунрадское рудное поле.

Концентрация меди, %: а — валовая, б — суммарная в группе сульфидов и металлической меди, в — то же, в окисных соединениях.
Кривая концентрации меди: 1 — абсолютной, 2 — относительной; 3 — месторождение Медный Коунрад.

Привлекают внимание участки в начальной и средней частях профиля, где наблюдается аномальное содержание меди в локальных формах. Существование этих аномалий и отсутствие в изученных пробах повышенной абсолютной концентрации меди может служить указанием на возможное нахождение рудных скоплений в окрестностях обследованных участков.

Сравнивая результаты наблюдений форм нахождения меди в мелком масштабе на Коунрадском рудном поле и свинца и мо-

либдена на Каратасском, можно видеть, что они имеют много общего. И в том и в другом случае выявление локальных и далекоидущих форм нахождения элементов позволяет судить о природе обнаруживаемых ореолов, а также оценивать положение сульфидного оруденения.

Нижнемамонский ультраосновной массив

Над Нижнемамонским ультраосновным массивом было обследовано четыре наземных профиля (рис. 19). Мощность рыхлых отложений над массивом (см. выше) составляет 35—140 м и более. В связи с этим в отобранных пробах можно было рассчитывать на присутствие только далекоидущих форм нахождения меди. Самым верхним горизонтом на изучаемом участке являются черноземные почвы, что дало основание для преимущественного изучения металлоорганических форм меди. Медь, находящаяся в связи с гуминовыми и фульвокислотами, и явилась основным объектом для дальнейших исследований.

На рис. 19 показано распределение валовой концентрации меди и меди, содержащейся в составе гуматов и фульватов. Общее валовое содержание меди в пробах относительно мало дифференцировано и не выделяет известной рудной зоны. Содержание меди колеблется около 0,005%, достигая в некоторых пробах 0,01 и снижаясь в других до 0,002%.

Концентрация меди в составе гуматов и фульватов повышается над известной рудной зоной на профиле I. Наблюдаемая аномалия достаточно четкая. В начальной части профиля отмечается новое дополнительное повышение количеств меди в указанных формах. На профиле II имеют место две аномалии металлоорганических форм меди: над известной зоной и в районе проб 10—13. Эта новая аномалия хорошо коррелируется с намечающимся увеличением количеств меди в гуматах и фульватах на профиле I. Также четко коррелируются аномалии по обоим профилям над известной рудной зоной. На профилях III и IV видны те же две аномалии с постепенным затуханием интенсивности к профилю IV. Таким образом, изучение распределения меди, связанной с органическими кислотами по пробам из почвенного горизонта, позволяет выявить в Нижнемамонском массиве две аномальные зоны, одна из которых соответствует известному оруденению, а другая является новой. Существенно, что указанные зоны выделяются при мощности рыхлых отложений от 35 до 140 м.

Факт обнаружения геохимических аномалий в условиях большой мощности рыхлых отложений заслуживает особого внимания. Известно, что глубинность геохимических исследований при перекрытии коренных пород рыхлыми образованиями не превышает обычно первых единиц метров. Проблема повышения глубинности геохимических методов является одной из важнейших в практическом их использовании. Из приведенного материала можно видеть,

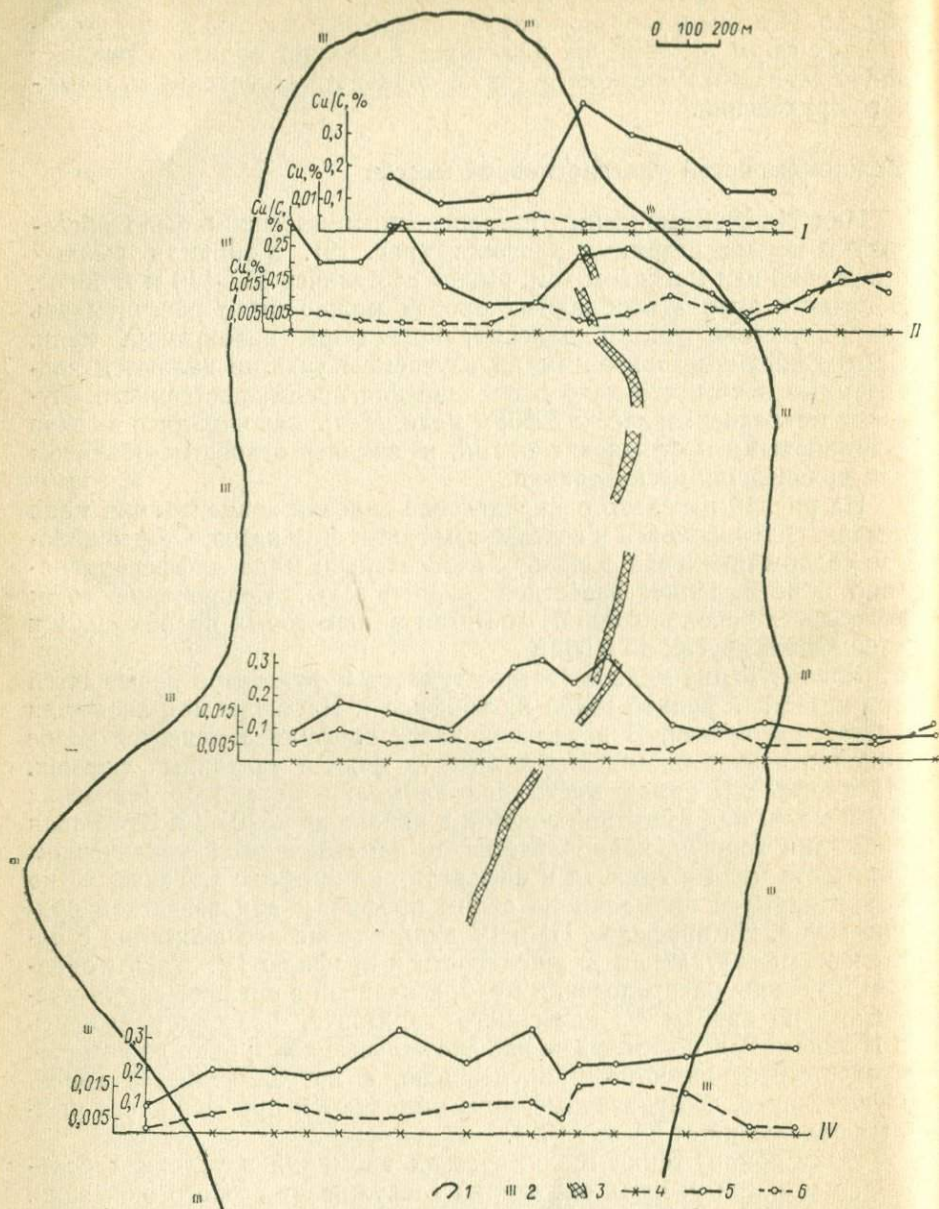


Рис. 19. Медь в составе фульватно-гуматного комплекса почв. Месторождение Нижний Мамонт.

1 — контур распространения основных и ультраосновных пород; 2 — кристаллические сланцы; 3 — проекция рудных тел на поверхность; 4 — точки отбора проб; 5 — содержание меди в составе фульватно-гуматного комплекса; 6 — валовое содержание меди.

что выделение определенных форм нахождения элементов, и в частности металлоорганических форм, является одним из путей решения поставленной проблемы.

Полученные данные одновременно указывают на существенную миграцию меди вверх в пределах рыхлых отложений. По-видимому, движение меди происходит в водной фазе, и в почвенном горизонте медь аккумулируется органическими соединениями, т. е. можно думать о своеобразной естественной вытяжке и хемосорбции органическими образованиями химических элементов из коренных пород. Таким образом, органическое вещество, развивающееся на поверхности земли на границе с атмосферой и покрывающее большие пространства, является огромным сорбентом, действующим на расстоянии.

Обнаруженная в Нижнемамонском массиве вторая аномальная зона хорошо согласуется в предсказанием ее существования при исследовании состава форм меди в коренных породах по глубоким скважинам. Как было указано ранее, ниже забоя скв. 1 ожидалось по изменению относительных количеств меди в сульфидных и окисных формах присутствие рудоносной зоны, сходной с известной. Положение этой зоны согласуется с устанавливаемой аномалией по наземным наблюдениям. Можно полагать, что это одна и та же зона, располагающаяся параллельно известной и ниже ее по разрезу. Изучение практического значения этой зоны составляет предмет дальнейших исследований.

Характер поведения меди в составе металлоорганических соединений на Нижнемамонском ультраосновном массиве сходен с таковым на участке Ортоайви в пределах печенгской свиты. Здесь также не отмечается изменения валовой концентрации меди по пробам из наземных закопшек при мощности перекрывающей морены до 15 м. В противоположность этому медь в органических кислотах (фульвокислотах и гуминовых) образует четкую аномалию, приуроченную к зоне вскрытого скважинами оруденения. Таким образом, на участке Ортоайви наблюдается вытяжка меди через морену и аккумуляция ее в органическом материале аналогично тому, как это имело место через песчано-суглинистые отложения над Нижнемамонским массивом.

Устанавливаемая миграция элементов через рыхлые отложения заметной мощности и их концентрирование в органических соединениях почв характерна не только для меди, но и для свинца, молибдена и никеля и, по-видимому, служит общим явлением для многих элементов. Специальные наблюдения показали четкие аномалии свинца, меди, цинка и железа в составе гуматов и фульватов на полиметаллических месторождениях; золота, меди и молибдена — на золоторудных; никеля, меди и железа — на медно-никелевых и т. д. Некоторые примеры указанных наблюдений будут приведены в гл. IV при обсуждении использования металлоорганических форм нахождения элементов для глубинных поисков рудных месторождений.

Исследование распределения отдельных форм и групп форм нахождения свинца, молибдена и меди на профилях большой протяженности в разных условиях и на разных горизонтах показывает, что наблюдается зональность в распределении форм нахождения элементов и последнее может быть использовано для практических целей разбраковки геофизических и геохимических аномалий и оценки положения сульфидного оруденения. Изучение распределения элементов в составе металлоорганических соединений в почвенных горизонтах позволяет выявлять рудные зоны при мощности рыхлых отложений глинистого, суглинистого и моренного типов в несколько десятков метров (до 100—140 м). Характер наблюдаемых закономерностей сходен для разных геологических условий.

Вертикальная и горизонтальная зональность в распределении форм нахождения элементов

Рассмотренные выше закономерности распределения форм нахождения свинца, молибдена, меди и никеля на разных типах месторождений и в масштабе рудных полей позволяют выделить зоны преимущественного распространения отдельных групп форм. Была замечена общность в распространении исследованных элементов как в вертикальных, так и в горизонтальных зонах.

Вертикальная зональность проявляется в существовании ведущих групп форм в четырех горизонтах: почвах, рыхлых отложениях, коренных породах зоны окисления и коренных породах ниже последней. Горизонтальная зональность проявляется в количественных изменениях групп форм внутри каждой выделенной вертикальной зоны. В общем виде указанные закономерности заключаются в следующем.

В первой вертикальной зоне — почвах — ведущими формами нахождения элементов являются металлоорганические, другие — воднорастворимые, в капиллярной влаге — имеют подчиненное значение.

Во второй вертикальной зоне — горизонте рыхлых отложений — ведущей группой форм нахождения элементов являются Fe-формы, остальные — воднорастворимые, в капиллярной влаге, сорбированные, группа окисных форм (для свинца — окись, сульфаты, карбонаты, фосфаты; для меди — сульфаты, карбонаты, окислы, силикаты; для молибдена — молибдит, повеллит; для никеля — сульфаты, арсенаты, группа треворита, силикаты) — имеют подчиненное значение. В самых нижних участках горизонта, в предплотиковом слое, могут появляться в небольшом количестве и малоподвижные — локальные — формы (сульфиды, самородное состояние и т. д.). Таким образом, в зоне рыхлых отложений распространены, так же как и в почвенном горизонте, в основном подвижные или далеководящие формы нахождения элементов.

В третьей вертикальной зоне — в коренных породах зоны окисления — ведущую роль играют группы сульфидов (первичные и вторичные), а также окисные группы форм. Большое распространение имеют и группы подвижных форм — воднорастворимые, в капиллярной влаге, сорбированные, Fe-формы, но содержание в них элементов, как правило, имеет подчиненное значение по сравнению с сульфидными и окисными формами, исключая группу Fe-форм. Содержание в последней в зависимости от стадии окисления может существенно возрастать.

В четвертой вертикальной зоне — в коренных породах ниже зоны окисления — ведущими формами являются сульфиды, а также некоторые группы окисных соединений (для меди и никеля — силикаты; для свинца — карбонаты).

Горизонтальная зональность в первой вертикальной зоне проявляется в том, что по мере приближения к месту выхода под толщу рыхлых отложений рудной зоны или рудного тела наблюдается увеличение металлов в группе металлоорганических форм или, если они отсутствуют, в группе подвижных далекоидущих форм.

В горизонте рыхлых отложений над оруденением увеличивается относительное содержание металлов в Fe-формах. Относительное содержание элементов в других группах далекоидущих форм будет находиться в обратной зависимости: по мере приближения к рудному объекту оно будет уменьшаться, так как соответственно увеличивается относительное содержание в Fe-формах. В предплотиковой части может наблюдаться повышение элементов в группах сульфидных форм.

В коренных породах зоны окисления отмеченная закономерность в поведении элементов в различных группах форм усиливается в сторону относительного увеличения элементов в составе сульфидных форм и других групп, которые относятся к локальным (для молибдена — повеллит; для свинца — окись и сульфаты; для меди — медь металлическая). Тем не менее содержание элементов в группе Fe-форм также будет преобладающим.

В коренных породах ниже зоны окисления ведущими формами являются сульфидные и группа окисных форм. По мере приближения к оруденению увеличивается относительное содержание металлов в группе сульфидов, которыми представлены руды (медь в группе халькопирита в колчеданных месторождениях и в группе вторичных сульфидов в кварцево-порфировых рудах) и уменьшается относительное содержание элементов в группе окисных форм (свинец — в группе карбонатов; медь и никель — в группе силикатов). В рудах относительное содержание металлов в группе сульфидов колеблется в пределах 70—100%, в коренных породах по мере удаления от оруденения убывает до 45 и в некоторых месторождениях до 10—20%. Наоборот, в коренных породах по мере удаления от рудных тел увеличивается относительное содержание несulfидных форм до 55—90%. Указанные соотношения позволяют выделять рудный ореол элементов в коренных породах,

который непосредственно связан с данным типом руд. Для этого используются те значения содержаний металлов в сульфидной форме, которые превышают фоновые значения для сульфидной группы форм.

Приведенная выше схема распространения форм нахождения элементов более или менее одинакова для разных элементов и рудных месторождений, хотя в каждом конкретном случае могут быть некоторые отклонения в зависимости от геологических и геоморфологических условий. Закономерности распределения различных групп форм элементов по определенным горизонтам позволяют различать группы форм металлов, которые далеко уходят в вертикальном и горизонтальном направлениях от рудных объектов (воднорастворимые, в капиллярной влаге, сорбированные, металлоорганические, Fe-формы), и локальные группы, которые имеют ограниченное распространение. Выявленные закономерности могут быть использованы для решения некоторых теоретических вопросов и для поисков месторождений полезных ископаемых.

Использование форм нахождения элементов для исследования геологических процессов и при поисках и разведке рудных месторождений

Группы выделяемых форм и закономерности их распределения могут служить для решения ряда исследовательских и практических задач. К их числу относится изучение некоторых сторон ореоло- и рудообразования, гипергенеза и т. д., а также поиски и разведка рудных месторождений.

Применение форм нахождения элементов для изучения некоторых геологических процессов

Определяемые формы характеризуют главным образом изменения в поведении элементов при переходе от их первичного сульфидного состояния к окисленным и отчасти восстановленным формам. Возникающие из сульфидных минералов новообразованные соединения являются типичными для приповерхностных условий и для некоторых постмагматических процессов. Тем самым выделяемые формы нахождения элементов характеризуют геологические процессы преимущественно гипергенные и метасоматические. Следовательно, группы определяемых форм пока позволяют оценивать только узкий класс геологических явлений. Однако сам факт возможности регистрации геохимических процессов заслуживает внимания и может стать основой для расширения использования форм нахождения элементов с целью изучения других геологических явлений.

Как было видно из результатов наблюдений на разных месторождениях, состав форм нахождения элементов характеризует степень развития гипергенных и метасоматических процессов. По соотношению сульфидных и вторичных форм нахождения элементов месторождения располагаются в определенный ряд. Существование такого ряда само по себе символизирует единство протекающих процессов и позволяет сравнивать их особенности на разных месторождениях. Сопоставление отмеченных особенностей в свою очередь дает возможность выяснить некоторые подробности развития явлений.

Окислительно-восстановительные процессы

Выполненные исследования показали, что состав и соотношения форм нахождения элементов могут служить для характеристики процессов окисления и восстановления на месторождениях. Устанавливаются для начальных стадий преобразования первичных сульфидов меди одновременность и количественное соответствие возникших окисленных и восстановленных форм меди. Иначе говоря, смысл преобразования двусторонний.

Для меди характерно существование окисленных и восстановленных форм. Для свинца и молибдена не устанавливается явно восстановленных форм, хотя существование самородного свинца и его вторичных сульфидов иногда наблюдается на некоторых месторождениях. Окислительно-восстановительное состояние молибдена в общем случае неопределенно.

Одним из механизмов, который приводит к образованию из сульфидов окисленных и восстановленных форм, является электрохимический. Как показывают специальные исследования [75], работа микрогальванических пар является одной из форм претворения электрохимических процессов, в которых одновременно протекают окислительные и восстановительные реакции. Электрохимические механизмы преобразования сульфидов обеспечивают совместное присутствие окисных и восстановленных форм элементов.

Изучение механизма процесса преобразования сульфидов требует специальных средств и выходит за рамки возможностей, имеющихся при анализе форм нахождения элементов. Тем не менее наблюдаемые формы объективно регистрируют конечный результат явлений и указывают на определенные свойства механизма процесса, который приводит к этому результату.

Исследование окислительно-восстановительных процессов на обследуемых объектах целесообразно проводить по продольному и основным поперечным профилям. Пробы отбираются из керна скважин, расположенных в разных частях рудного объекта и во вмещающих породах. Отобранные пробы подвергаются анализу с выделением интересующих окисленных и восстановленных форм соответствующих элементов. Результаты анализа наносятся на планы и разрезы. По полученным данным воссоздается структура распределения и изменения процессов окисления — восстановления в объеме обследуемого участка. По составу исходных, окисленных и восстановленных форм устанавливаются сами прошедшие процессы окисления — восстановления, а по их распределению — участки активных центров окисления или восстановления, пути воздействия окислительно-восстановительных агентов и направления их движения. Важным моментом изучения явлений окисления — восстановления является сопоставление их интенсивности на разных объектах. Для такого сопоставления необходимо сравнивать составы форм из участков одинаковых по пространственному положению в структуре исследуемых объектов.

Процессы закрепления элементов в природных соединениях

Состав и соотношения форм нахождения элементов на разных расстояниях от их сульфидного источника характеризуют последовательность закрепления элементов, что в свою очередь отражает механизм миграции и накопления их, диагенез и образование вторичных минералов.

Для всех исследованных элементов характерно присутствие воднорастворимых, в капиллярной влаге и сорбированных форм в самом широком диапазоне расстояний от оруденения. При этом относительная доля указанных форм, как правило, возрастает с удалением от месторождений. Эти особенности поведения элементов в рассматриваемых формах служат показателем наиболее подвижного их состояния. Поскольку вблизи оруденения при более высоком содержании соответствующего элемента относительная его доля в перечисленных формах меньше, а в удалении от оруденения при менее высоком содержании — больше, то это указывает на переход элементов из наиболее подвижных форм в другие. Следовательно, перечисленные формы являются первыми, которые образуются из сульфидных, и одновременно служат источниками возникновения новых форм.

Нахождение свинца в формах сульфатов и карбонатов, а также молибдена в форме повеллита по абсолютному содержанию убывает и по относительным количествам возрастает по мере удаления от оруденения. Возрастание, однако, происходит до определенного расстояния, после которого присутствие данных форм нахождения элементов с имеющейся чувствительностью анализа не регистрируется. Наблюдаемые соотношения указывают на закрепление элементов в перечисленных формах вблизи сульфидов. Чем больше сульфидов, тем больше продуктов их преобразования, тем больше из них возникает сульфатов и карбонатов свинца и меди, а также молибдата кальция. Схема последовательности возникновения форм нахождения элементов с образованием рассматриваемых соединений, по-видимому, следующая: сульфидные — воднорастворимые — сульфат и карбонат для свинца, повеллит для молибдена.

Восстановленные формы меди — вторичные сульфиды и металлическая медь — являются локальными и по абсолютному и относительному содержанию убывают при удалении от оруденения. Поведение этих форм сходно с таковым для первичных сульфидов. Схема последовательности закрепления металлов в восстановленных формах должна быть аналогичной схеме закрепления элементов в формах кислородных соединений, т. е. первичные сульфиды — воднорастворимые соединения — вторичные сульфиды, металлическая форма. Специальное рассмотрение механизма электрохимического преобразования сульфидов [74] указывает на возможность прямого перехода первичных сульфидов во вторичные, минуя жидкую фазу: первичные сульфиды — металл, вторичные сульфиды.

Ферри-марганцевые формы нахождения элементов и некоторые окисные формы (например, PbO) концентрируются не в рудах, а главным образом в прилегающих породах, и особенно в рыхлых отложениях. В этих участках они имеют наибольшую абсолютную и относительную концентрацию. Таким образом, возникновение этих форм нахождения элементов и закрепление в них металлов происходит не сразу после разрушения сульфидов, а после стадии некоторого перемещения элементов в водной фазе. Характерно также и то, что на больших расстояниях от месторождений относительная доля элементов в Fe-формах становится меньше. Это связано с тем, что концентрация металлов в удаленных пробах меньше, чем в близлежащих к месторождению, и на накопление путем закрепления элементов в указанных формах требуется больше времени. Механизм закрепления для окисных и Fe-форм нахождения элементов иной, чем для рассмотренных выше. Он сводится к миграции, сорбции и хемосорбции. Такой же механизм закрепления элементов имеет место и для органических форм нахождения элементов. По результатам выполненных исследований для этих групп форм он представляется в следующем виде:

а) воднорастворимые, в капиллярной влаге — сорбированные элементы в гидрогематите и гетите — элементы в гематите — минералы типа плюмбоферрита и коронадита — окислы элементов;

б) воднорастворимые, в капиллярной влаге — сорбированные — элементы в органических кислотах — гумины — высокополимеризованные органические соединения.

Охарактеризованный ход закрепления элементов, который по выполненным исследованиям пока может быть обрисован в самом общем виде, тем не менее показывает действенность использования форм нахождения элементов для детального исследования процессов закрепления и миграции микроколичеств элементов, а также последующего диагенеза и вторичного минералообразования.

Методика изучения миграции и закрепления элементов в природных соединениях сходна с изучением их распределения в окисленных и восстановленных формах. Наиболее удобно наблюдения проводить по продольному и серии поперечных разрезов, с тем чтобы получать данные о структуре распределения отдельных форм.

Характеристика стадийности рудообразования

В исследованных типах месторождений состав и соотношение форм нахождения элементов в рудах и вмещающих породах в большинстве случаев таковы, что в пределах промышленного оруденения содержания первичных сульфидов достигают некоторого максимума и убывают во вмещающих породах. Как известно, скорость химических реакций пропорциональна количеству реагирующих веществ. В связи с этим можно было ожидать, что при более или

менее одинаковых условиях протекания процессов преобразования первичных сульфидов в рудах и во вмещающих породах их относительные количества должны быть одними и теми же, если сульфиды в рудах и породах сингенетичны. В случае более позднего привноса рудного материала доля металлов в сульфидной форме в рудах должна быть больше, чем в породах, а в случае наложения рассеянной минерализации на ранее сформировавшиеся руды — наоборот. Фактически наблюдаемые данные на месторождениях Узунжал, Нижний Мамон, Ортоайви и Аллареченское, по которым видно увеличение доли свинца, никеля и меди в форме первичных сульфидов в рудах по сравнению с породами, указывают на то, что в этих месторождениях собственно рудная минерализация является наложенной по отношению к минерализации в породах. Иными словами, указанные руды не сингенетичны с породами, а являются продуктом последующих процессов. Некоторое исключение составляет никелевая минерализация на месторождении Нижний Мамон, где наблюдается равномерное распределение сульфидов никеля по всему массиву ультраосновных пород без существенного скопления пентландита и образования сульфидных руд.

Различие в относительных количествах элемента в сульфидной форме в породах и рудах характеризует разницу во времени между соответствующими этапами минерализации. Для месторождения Узунжал она весьма значительна, поскольку в удаленных вмещающих породах относительное содержание свинца в сульфидной форме снижается до 16%, в то время как в рудах оно составляет около 70%. В противоположность этому на месторождении Ортоайви относительные количества меди в форме первичных сульфидов составляют во вмещающих породах 70, а в рудах 100%. Для участка Ортоайви характерно и то, что ниже известной зоны оруденения относительное количество меди в первичных сульфидах снижается до 50%. Тем самым устанавливается еще более ранняя фаза минерализации, чем та, которая была в верхних горизонтах вмещающих пород, т. е. на участке Ортоайви выделяется по крайней мере три стадии минерализации, последовательно накладывающиеся друг на друга, причем собственно рудная стадия была наиболее поздней.

Для участка Каратас отмечается одинаково высокое относительное содержание сульфидного молибдена в рудах и вмещающих породах. Таким образом, на этом участке в отличие от месторождений Узунжал и Ортоайви процесс минерализации был одностадийным на большом пространстве.

Использование форм нахождения элементов для характеристики стадий минерализации может явиться одним из объективных средств тонкого разделения последовательности минерало- и рудообразования. Оно также имеет и практическое значение для выделения собственно рудной минерализации среди других и тем самым дает возможность отделять во множестве геохимических ано-

малий именно те, которые связаны с рудами. Разбраковка геохимических ореолов в указанном плане всегда является одной из центральных проблем при производственных работах.

Важно заметить, что на всех исследованных типах месторождений рудная минерализация фиксируется как последующая и наложенная по отношению к минерализации во вмещающих породах, т. е. в рассмотренных случаях, включая и медно-никелевые месторождения, оруденение не сингенетично с породами, а эпигенетично по отношению к ним. Этот факт указывает на широкое и преимущественное распространение рудного метасоматоза, а также на последовательное развитие на каждом участке геологических процессов, одной из стадий которых является рудообразование. Сингенетичность руд и пород, по-видимому, имеет ограниченное распространение.

Особого внимания заслуживают результаты определений форм нахождения элементов на участках Каратас и Коунрад. Одновременность и одностадийность возникновения первичных сульфидов в собственно рудах и вмещающих породах на больших площадях при концентрации рудного материала с промышленным содержанием в ограниченных зонах указывает на одинаковый характер и сингенетичность образования руд и окружающих их рудных ореолов. Мысль об одновременности и сингенетичности рудо- и ореолообразования давно обсуждается в литературе. Относящиеся к этой проблеме факты, как правило, являются косвенными. Анализ использования форм нахождения элементов может явиться объективным показателем при исследовании этого вопроса и послужить оценке характера ореолообразования на различных типах месторождений.

Рассмотренные разные аспекты использования форм нахождения свинца, молибдена, меди и никеля указывают на то, что их изучение может явиться объективным средством для исследования некоторых сторон геологических явлений. К их числу по результатам выполненных работ относятся изучение общего характера преобразования сульфидного материала при гипергенезе и эписоматозе, исследование специфики окислительно-восстановительных реакций, последовательности миграции и закрепления элементов, стадийности геохимических процессов, соотношения рудо- и ореолообразования и т. д. В отмеченных выше направлениях исследования только начаты. Расширение их в приложении к различным типам месторождений, разным природным образованиям с соответствующей детальностью обследования отдельных стадий переходов (например, в разных по генезису гидроокислах железа и марганца, органических соединениях и т. п.), как представляется, может явиться дальнейшим шагом в понимании этих явлений. Наряду с тем особый интерес представляют расширение и более дробное выделение новых форм нахождения элементов, которые с соответствующей детальностью и с более высокой точностью позволяют характеризовать протекающие геохимические процессы.

Применение форм нахождения элементов для поисков и разведки месторождений полезных ископаемых

Проведенные исследования позволили установить зональность в составе форм нахождения элементов, которая имеет прямое отношение к использованию форм в поисково-разведочных целях. Зональность проявляется в относительном изменении состава форм на удалении от оруденения, в ограниченном распространении отдельных форм около руд и преимущественном нахождении определенных форм в различных зонах по вертикали.

Верхняя приповерхностная зона в рыхлых отложениях, и в частности в почвенных образованиях, характеризуется преобладанием элементов в водных, в капиллярной влаге, сорбированных, Fe- и органических формах. Использование этих форм нахождения элементов позволяет существенно расширить область применения геохимических поисков за счет включения территорий с рыхлыми отложениями в десятки метров (до 100 м) против 2—3 м, возможных для обследования без применения форм.

Зона нижних горизонтов рыхлых отложений и верхних частей коренных пород имеет широкий круг форм нахождения элементов. В него входят группы форм ограниченного развития — так называемые локальные формы и формы, распространяющиеся на большие расстояния от оруденения — далекодущие. Для каждой из форм характерны свои размеры областей распространения. Благодаря этому удается выделять участки, близкие к оруденению, обнаруживать направление на расположение руд и оценивать расстояние до них от точек отбора проб.

В нижней зоне коренных пород исследованные формы нахождения элементов характеризуются главным образом сульфидными и окисными соединениями, которые меняют свои относительные количества на разных расстояниях от рудных зон. Размеры зон, в которых изменяется относительное содержание элементов в формах первичных и вторичных сульфидов, самородного металла, окисных и т. д., в соответствии с имеющимися данными составляют до 100—150 м вкрест простирания рудовмещающих структур и до 300 м по простиранию. Указанные закономерности позволяют искать в окколоскважинном пространстве на отмеченных расстояниях, в том числе и глубже забоя скважин, новые нескрытые рудные зоны. Соответственно они позволяют определенным образом ориентировать разведку месторождений и доразведку глубоких горизонтов.

В соответствии с отмеченными основными чертами вертикальной зональности можно предложить три варианта поисков с использованием разных форм нахождения элементов:

а) поиски с поверхности по металлоорганическим формам нахождения;

б) поиски по далекоидущим и локальным формам предплотиковой части рыхлых отложений и верхних горизонтов коренных пород в комплексе с картировочным бурением или легкими наземными горными выработками;

в) поиски в околоскважинном пространстве и между выработками по сульфидным и другим специфическим формам нахождения элементов.

Поиск по металлоорганическим формам нахождения элементов. Метод поисков по металлоорганическим формам нахождения [13, 14, 15] основан на использовании накопления в почвах рудных элементов в составе металлоорганических соединений, которое отражает распределение и концентрацию элементов в коренных породах, залегающих под покровом рыхлых толщ. В результате процессов гипергенеза и пострудных изменений первичного оруденения образующиеся подвижные формы элементов мигрируют в различных направлениях, в том числе и к дневной поверхности. При взаимодействии поступающих элементов с органическими кислотами образуются гуматы и фульваты металлов. Выделяя с помощью селективных растворителей фульватно-гуматные комплексы и определяя в них количества присутствующих металлов, можно проследить распределение элементов в коренных породах и обнаружить участки повышенной концентрации металла или рудоносные зоны.

Отбор проб проводится по сети, которая в зависимости от масштаба и задач съемки меняется от 50×500 до $(5 \div 10) \times (100 \div 200)$ м. Пробы (100—200 г) отбираются из самого верхнего гумусированного горизонта почв. Из проб (навеска 5—50 г) при воздействии пирофосфата натрия извлекаются гуматы и фульваты металлов, в составе которых после их разрушения определяются интересующие элементы Me, а также углерод C. Последний является мерой стандартизации при сравнении проб с разным содержанием гумуса. Для определения элементов используются методики анализов, позволяющие обнаружить микроколичества с чувствительностью 0,5—1 мкг в объеме исследуемого раствора. По значениям Me/C учитывается характер распределения в почвах гуматов и фульватов металлов, строятся графики по обследованным профилям или по какой-либо площади. С помощью методов математической обработки вычисляются нижние и верхние аномальные значения. Результаты могут быть представлены также и в изолиниях. Участки с аномальными величинами Me/C находятся над источниками повышенного содержания металлов в коренных породах, которые подлежат комплексному обследованию.

Метод поисков по металлоорганическим формам рудных элементов был применен в условиях Кольского полуострова, Воронежской области, Центрального Казахстана, Рудного Алтая и других районах.

На рис. 20 приведены результаты определения металлоорганических соединений никеля в горно-тундровых почвах на месторож-

дении Ортоайви (Кольский полуостров) при мощности моренных отложений 10—15 м. Над выходом медно-никелевых руд под морену (мощность рудной зоны — первые единицы метров) наблюдается четкая контрастная аномалия Ni/C, где аномальные содержания достигают 1% при фоне в тысячные доли процента. Ширина аномалии составляет 20—50 м.

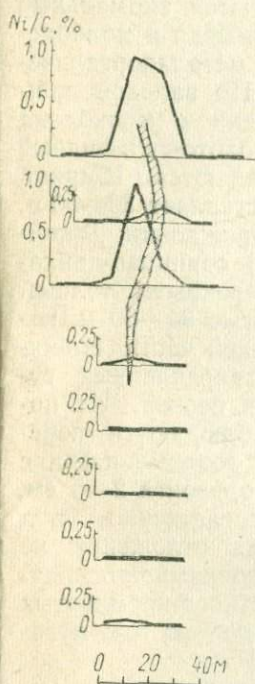


Рис. 20. Никель в составе фульватно-гуматного комплекса почв над медно-никелевыми рудами месторождения Ортоайви. Проекция рудного тела на поверхность заштрихована.

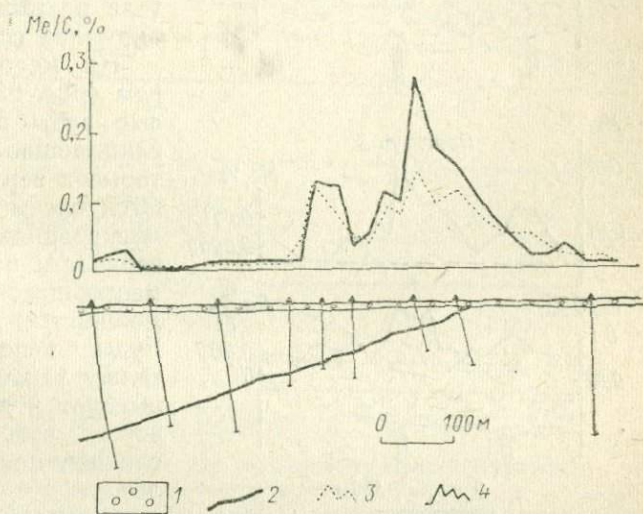


Рис. 21. Никель и медь в составе фульватно-гуматного комплекса над месторождением Восток. 1 — моренные отложения; 2 — рудное тело; 3 — медь в составе гуматов — фульватов; 4 — никель в составе гуматов фульватов.

Верхняя часть рудной залежи месторождения Восток (Кольский полуостров; рис. 21) расположена в пределах «молодого» болота (зарастающее озеро). Мощность перекрывающей морены составляет 8—12 м. На участке выхода руд под моренные отложения в гумусированном слое значения Ni/C и Cu/C достигают 0,15—0,30% при фоновом содержании элементов в тысячные доли процента. Ширина аномалии составляет 250—300 м.

На рис. 22 показаны результаты определения металлоорганических соединений меди и молибдена в пробах черноземных почв над золото-сульфидными телами (на двух профилях) в условиях Северного Казахстана (пробы отобраны Н. П. Ивановым). Над мелкими рудными телами мощностью 1—1,5 м, перекрытыми глинами мощностью 30 м, отмечаются аномальные концентрации меди и молибдена в составе металлоорганических форм. По валовой концентрации меди и молибдена в пробах золото-сульфидные тела не выделяются. Ширина аномалий составляет 30—50 м.

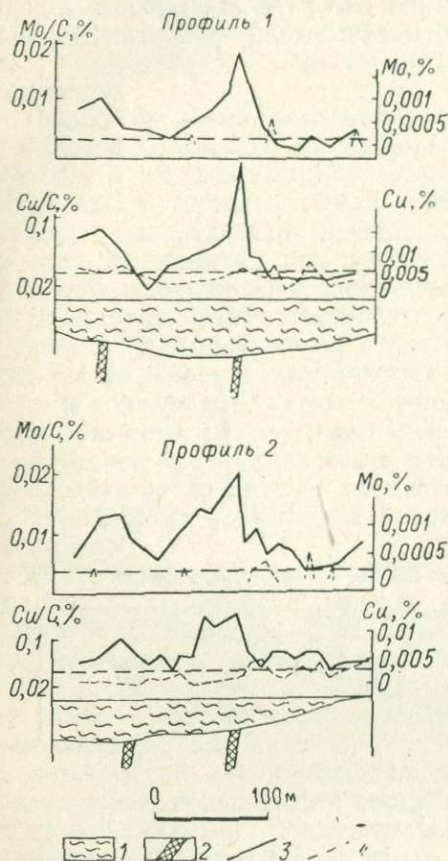


Рис. 22. Распределение меди и молибдена в составе фульватно-гуматного комплекса над золото-сульфидно-кварцевыми рудными телами.

1 — глины; 2 — золото-сульфидные кварцевые жилы; 3 — Me/C в составе фульватно-гуматного комплекса; 4 — валовое содержание металлов.

более близкого подхода к поверхности богатых руд. Конфигурация графика $\Sigma\text{Me}/\text{C}$ близка к контуру границы рудного тела и отражает его погружение. Ширина аномалии составляет 300—400 м.

При горизонтальном залегании рудных тел медистых песчаников на месторождении Джезказган в Казахстане (рис. 24) по аномальным концентрациям Cu/C руды прослеживаются при мощно-

сти 30 м, отмечаются аномальные концентрации меди и молибдена в составе металлоорганических форм. По валовой концентрации меди и молибдена в пробах золото-сульфидные тела не выделяются. Ширина аномалий составляет 30—50 м.

На месторождении Джайрем (рис. 23) свинцово-цинковые руды перекрыты толщей глины мощностью 30—60 м, которые в верхней части сменяются слоем закрепленных гумусированных песков. На поверхности наблюдаются перемежающиеся золотые пески с мощностью горизонта 2—5 см. Руды непосредственно под толщу рыхлых отложений не выходят и перекрываются пачкой известково-кремнистых сланцев мощностью 5 м и более.

Суммарное количество металлов (свинец, цинк и др.) в гуматах и фульватах в пробах из верхнего слоя гумусированных песков достигает 0,7% (при фоновом содержании в тысячные доли процента) на участке с наименьшей мощностью толщи коренных пород, перекрывающей руды и наи-

сти перекрывающей толщи коренных пород от 20 до 50 м. При большей мощности перекрывающих коренных пород горизонтальные рудные тела медистых песчаников по данным определения металлоорганических форм меди в почвах Центрального Казахстана не отмечаются.

В условиях Рудного Алтая (месторождения Иртышское, Красноярское, Орловское), где полиметаллические руды перекрыты

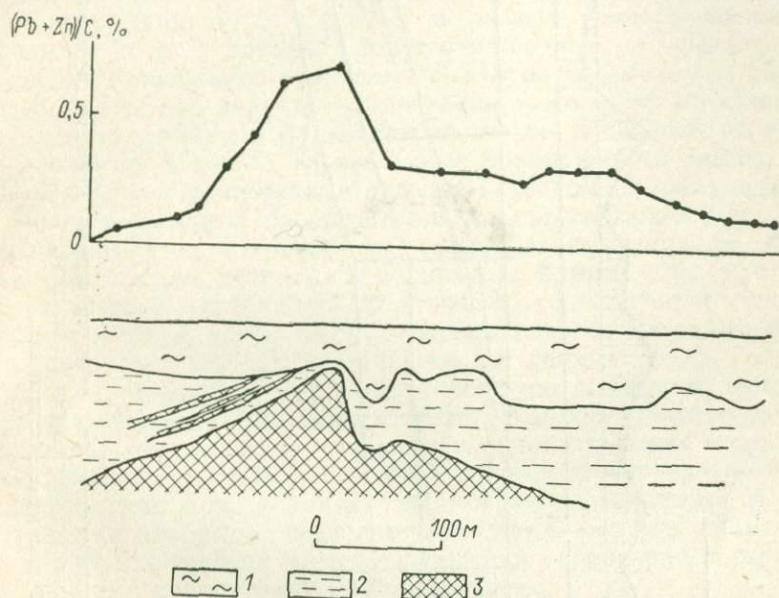


Рис. 23. Отношение $\Sigma Me/C$ в составе фульватно-гуматного комплекса почв. Полиметаллическое месторождение Джайрем.

1 — глины с горизонтом гумусированных песков; 2 — осадочные породы; 3 — рудное тело.

толщей дальнепринесенных глин мощностью до 80—100 м при вертикальном залегании руд, выходящих под наносы, наблюдаются контрастные аномалии по свинцу и меди в составе фульватно-гуматного комплекса почв над выходами рудных тел и зон. На рис. 25 показано распределение металлоорганических форм свинца и меди на одном из профилей Красноярского месторождения, где при мощности глин 80 м наблюдается аномалия по свинцу ($Pb/C=0,6\%$) и меди $Cu/C=0,9$).

При глубоком залегании рудных тел в вертикальных структурах, как правило, имеются вертикальные подводящие каналы к поверхности коренных пород — зоны трещиноватости, дробления и т. п. На Рудном Алтае на месторождениях Иртышское и Орловское наблюдались аномалии Pb/C , Cu/C , Fe/C над полиметаллическими рудными телами, залегающими на глубинах от поверхности корен-

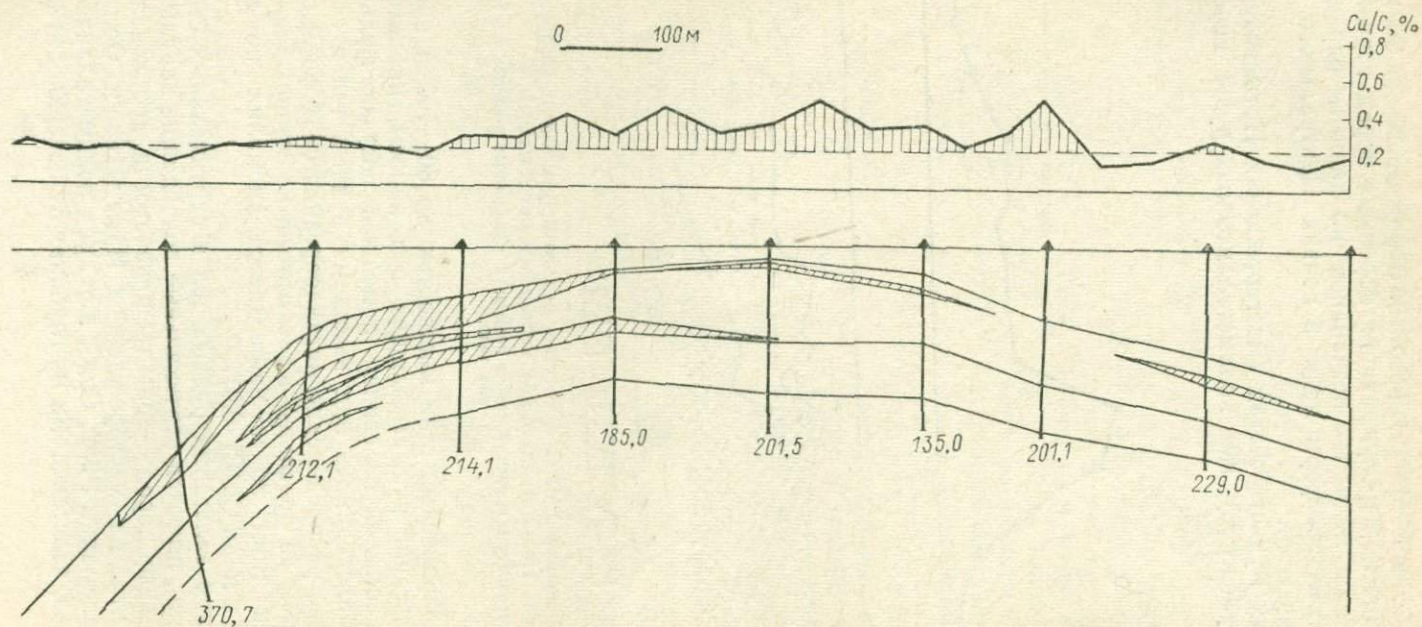


Рис. 24. Медь в составе фульватно-гуматного комплекса почв над рудными телами медистых песчаников. Месторождение Джезказган (Центральный Казахстан).
Рудные тела заштрихованы.

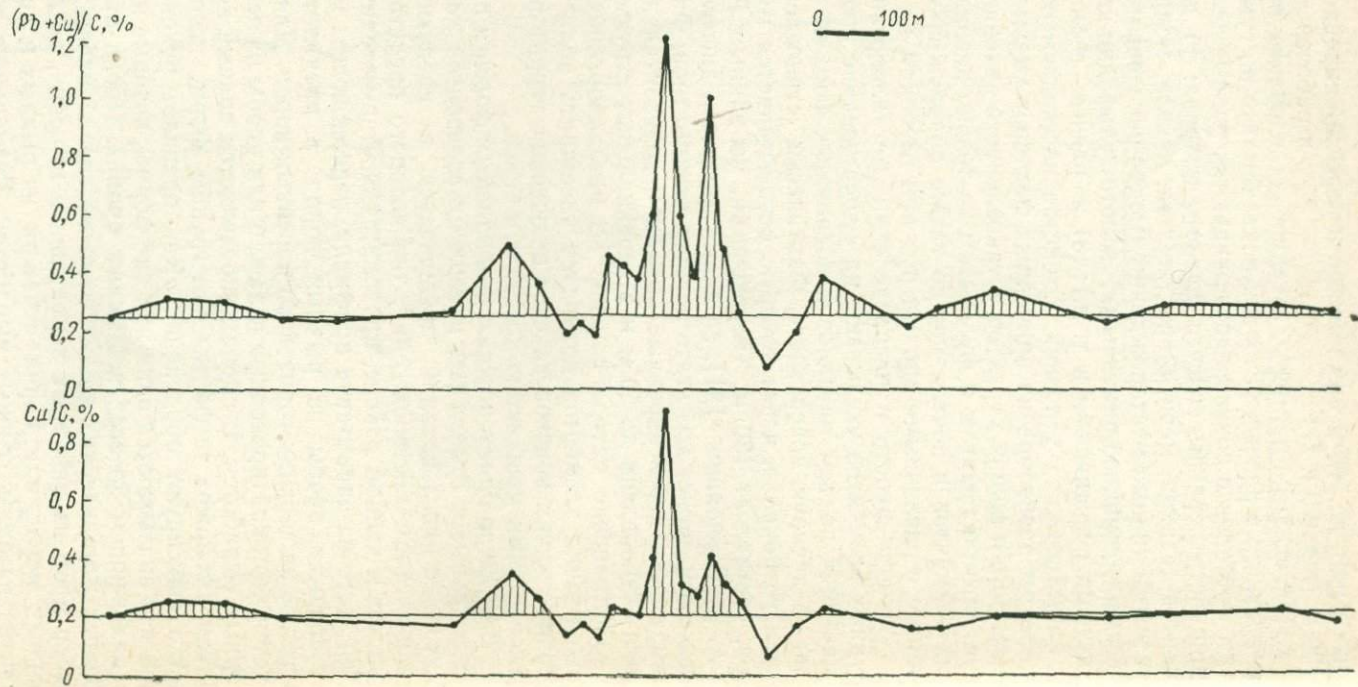
ных пород до 500 м при мощности перекрывающих толщ глин 90—100 м (рис. 26 и 27).

Приведенные примеры, а также исследования на других месторождениях в разных условиях показали, что по гуматам и фульватам металлов в почвах прослеживаются рудные тела при большой мощности перекрывающего рыхлого покрова: 1) для разных элементов (свинца, меди, цинка, железа, никеля, молибдена); 2) над разными типами месторождений (медно-никелевыми, полиметаллическими, свинцово-цинковыми, золото-сульфидно-кварцевыми, медистыми песчаниками и т. д.); 3) в разных геоморфологических и климатических условиях. Сходство наблюдаемых эффектов при широком разнообразии природных факторов указывает на универсальность и общий характер установленного явления. Из этого следует, что по гуматам и фульватам не только названных, но и других элементов в почвах можно также обнаруживать ореолы, связанные с различными типами руд при глубоком их залегании.

Закономерности в распределении металлоорганических форм рудных элементов указывают на существование процессов, обеспечивающих подъем металлов в подвижных формах с больших глубин на дневную поверхность. Фактически установленная мощность рыхлого покрова, через которую осуществляется миграция металлов, составляет 130 м. Теоретически, по данным В. С. Голубева и А. А. Гарибянца [31], за счет процессов диффузии миграция элементов может достигать первых сотен метров. Фактическая проницаемость через коренные породы в горизонтальных структурах пока установлена до 50 м и в вертикальных структурах до 500 м.

Применение метода поисков по металлоорганическим формам нахождения элементов позволяет расширить область применения геохимических поисков за счет включения территорий с рыхлыми отложениями мощностью до 100 м и более.

Поиски по далекоидущим и локальным формам предплотиковой части рыхлых отложений и верхних горизонтов коренных пород. Методика исследований заключается в следующем. Сначала на известном месторождении, тип которого представляет предмет поисков в данном районе, проводятся опытно-методические работы. Для этого на одном-двух профилях, пересекающих месторождение, отбираются пробы из рыхлых пород в предплотиковой части, а также из верхних горизонтов коренных пород. Для этого используется керн картировочных скважин или пробы из легких наземных горных выработок. В пробах определяется полный комплекс форм. Затем выбирают те формы или группы форм, которые наиболее четко фиксируют оруденение. Как правило, руководящими для поисков оказываются одна или две формы, которые и определяются в дальнейшем во всех поисковых пробах. После отработки отмеченных методических вопросов на поисковой площади проводится отбор проб из наземных закопшек в делювии, из обнажений коренных пород или керна скважин из рыхлых и коренных пород или из наземных горных выработок. Размещение точек наблюде-



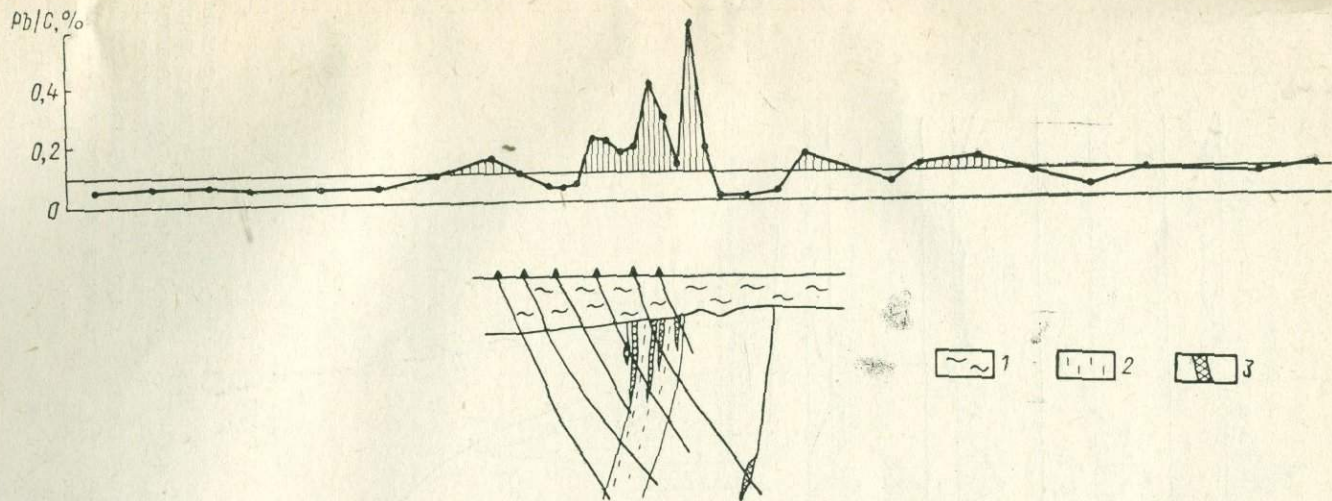


Рис. 25. Свинец и медь в составе фульватно-гуматного комплекса почв над полиметаллическими рудами. Красноярское месторождение (Рудный Алтай).

1 — рыхлые отложения; 2 — рудовмещающая толща; 3 — полиметаллические руды.

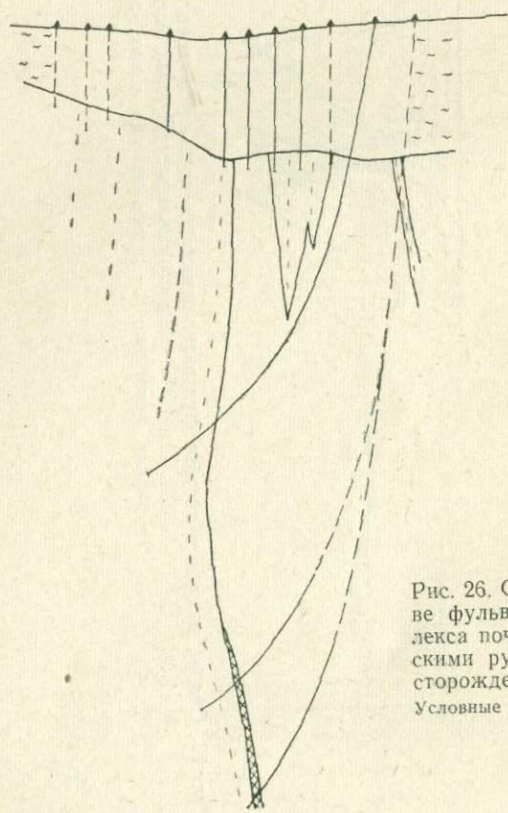
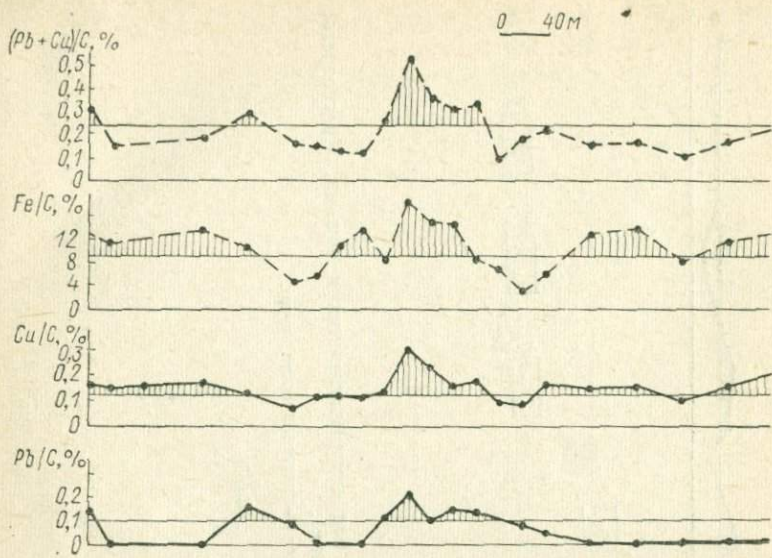


Рис. 26. Свинец и медь в составе фульватно-гуматного комплекса почв над полиметаллическими рудами. Иртышское месторождение (Рудный Алтай). Условные обозначения см. на рис. 25.

ний определяется в соответствии с конкретными условиями участка и рабочей гипотезой его исследования.

Результаты определения валового содержания, а также содержания элементов в группах форм или в отдельных формах нано-

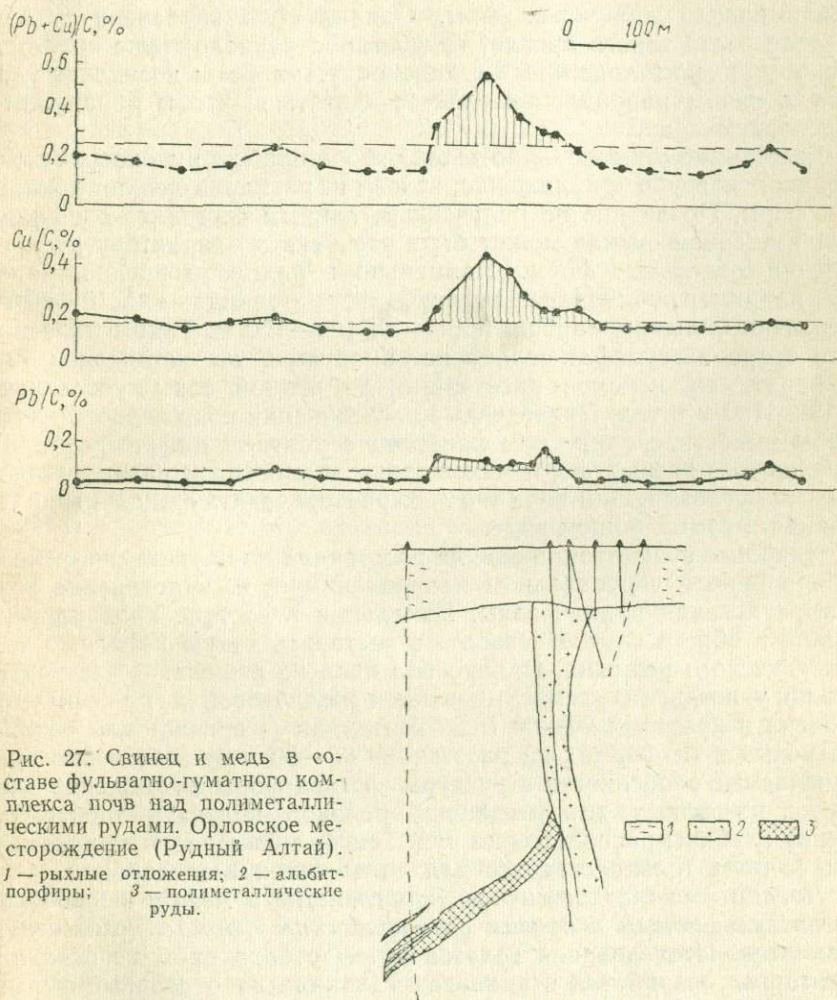


Рис. 27. Свинец и медь в составе фульватно-гуматного комплекса почв над полиметаллическими рудами. Орловское месторождение (Рудный Алтай). 1 — рыхлые отложения; 2 — альбит-порфиры; 3 — полиметаллические руды.

сятся на разрезы и карты. Анализ последних сводится к тому, что выявляются области распространения локальных и далекоидущих форм. По присутствию в определенных местах локальных форм выделяются зоны возможного распространения рудной минерализации.

Направление на расположение оруденения определяется по соотношению далекоидущих и локальных форм. Переход от обла-

стей распространения только одних далекокондущих форм в области их размещения совместно с локальными формами указывает на приближение оруденения. При исследовании больших площадей определение направления на положение оруденения особого значения не имеет, поскольку оно устанавливается просто по размещению ореола локальных форм. Однако если захвачена только краевая часть такого ореола, то взаимное расположение областей распространения локальных и далекокондущих форм позволяет указать, в каком направлении следует двигаться, чтобы обнаружить рудоносную зону.

Расстояние от каких-либо точек отбора проб до рудоносной зоны оценивается грубо приближенно, исходя из размеров ореолов локальных форм. Последние по полученным данным составляют в плане до 1 км. Такая оценка может быть уточнена по характеру распределения отдельных форм. Наименьшим радиусом распространения, например, обладает сульфатная форма свинца — до 10—20 м, несколько большим карбонатная — до 100—150 м. Таким образом, если в пробах сульфат свинца не обнаружен, но установлен его карбонат, то искомое расстояние до рудной зоны составляет ~100—150 м и т. д. Проведенные исследования пока недостаточны, чтобы вывести средние или наиболее вероятные цифры размеров ореолов для разных форм нахождения элементов и разных геологических условий. Они пока могут характеризовать ожидаемые расстояния в самом общем виде.

Наиболее существенна оценка расстояния до оруденения от мест отбора проб в вертикальном направлении, т. е. определение глубины залегания рудной зоны. Изменения в составе проб по вертикали в общем случае позволяют поставить такую проблему для практического решения. Однако она пока не решена. В частности, можно указать на распространение повеллитовой и Fe-форм молибдена в пределах 20—60 м по вертикали (Каратас) или свинца в окисных и Fe-формах на расстоянии 60—80 м от собственно руд. Отмечаемые особенности структуры состава форм нахождения элементов позволяют для указанных районов получать требуемую оценку глубины расположения руд. Тем не менее рассматриваемый вопрос пока только ставится для дальнейших исследований.

Поиски в околоскважинном пространстве и между выработками по сульфидным и другим специфическим формам нахождения элементов. Исследования ведутся путем отбора проб из скважин или горных выработок и анализа материала на отдельные формы или их группы (первичные, окисные, восстановленные и т. д.). Результаты анализа наносятся на разрезы и погоризонтные планы. По разрезам и планам выявляются тенденции изменений относительных количеств разных форм и групп форм нахождения элементов. В соответствии с этими тенденциями оценивается направление и ожидаемое расстояние до новых рудных зон и намечаются места заложения требуемых скважин и горных выработок.

Рассмотренные стороны практического применения форм нахождения элементов для исследования геологических процессов пока находятся на ранней стадии становления. Необходимы дальнейшие уточнения затронутых вопросов в различных направлениях. Среди них представляется наиболее существенным увеличение количества определяемых форм, и в особенности тех, которые характеризовали бы нахождение элементов в разных по составу и генезису сульфидах. Определение таких форм заметно расширило бы область применения их для выявления различных типов минерализации и, возможно, способствовало бы более точной характеристике размеров исследуемых ореолов.

Заманчивой также является проблема изучения нахождения элементов в состоянии свободных атомов, на что указывал В. И. Вернадский. Для этого требуется привлечение комплекса сложных методов исследований, позволяющих прямо или косвенно устанавливать эти формы нахождения. Возможно, изучение закономерностей распределения атомарного состояния элементов позволит увеличить глубину и дальность геохимических методов поисков.

Другим важным направлением изучения форм нахождения элементов в практических целях является оценка их возможностей на многих типах месторождений и в различных геологических условиях. Выполненные исследования показывают применимость анализа форм нахождения элементов в широком диапазоне типов руд. Тем не менее отыскание конкретных характеристик изменений структуры составов форм применительно к определенным геологическим условиям значительно повысило бы точность и эффективность использования форм нахождения элементов.

Наиболее существенным является уточнение размеров ореолов для разных форм и разных условий. Составление шкалы размеров ореолов отдельных форм и тем самым расстояний от мест отбора проб до рудных зон кажется одной из первых задач дальнейшего практического использования форм нахождения элементов.

Отмечаемые возможности применения форм нахождения элементов для исследования геологических процессов и поисков рудных месторождений характеризуют само это применение как способ изучения геологических явлений — способ анализа по формам нахождения элементов. Рассматриваемый способ основывается на природных закономерностях, которые составляют его теоретическую основу. Он имеет соответствующую технику проведения работ и методику решения исследовательских и практических задач.

Применение этого способа на месторождениях и участках Казахстана, Кольского полуострова, Рудного Алтая и Воронежской области способствовало оценке геофизических аномалий и выявлению новых рудных тел. Накапливающийся опыт использования форм нахождения элементов позволит в ближайшем будущем определить место нового способа среди других геологических методов поисков и разведки месторождений полезных ископаемых.

Список литературы

1. Александрова Л. Н. О применении пирофосфата натрия для выделения из почвы свободных гумусовых веществ и их органико-минеральных соединений. — «Почвоведение», 1960, № 2, с. 90—97.
2. Анисимов С. М., Запевалов Г. Г. Рациональный анализ свинцовых соединений в свинцовых окисленных и полисульфидных рудах. — «Цветные металлы», 1934, № 10, с. 100—118.
3. Антипов-Каратаев И. Н., Кадер Г. М., Филиппова В. Н. О природе поглощения ионов глинами и почвами. — «Кол. журн.», 1948, № 2, т. 10, с. 73—82.
4. Антипов-Каратаев И. Н., Цюрупа Н. Г. О формах и условиях миграции веществ в почвенном профиле. — «Почвоведение», 1961, № 8, с. 1—12.
5. Антропова Л. В. Опыт изучения вторичных ореолов рассеяния в условиях большой мощности рыхлых отложений на Рудном Алтае. — «Информ. сб. Всесоюз. науч.-исслед. ин-та методики и техники разведки», 1961, № 24, с. 42—48.
6. Антропова Л. В., Васильев Б. М., Васильева Н. Л. О структуре потоков рассеяния элементов-индикаторов в аллювиальных отложениях. — «Методика и техника разведки», 1963, № 43, с. 5—17.
7. Антропова Л. В., Недригайлова М. В., Шуралева А. З. Определение форм нахождения свинца и молибдена в пробах из ореолов рассеяния (методические рекомендации). Л., 1968. 55 с.
8. Антропова Л. В. Формы нахождения свинца в потоках рассеяния (Эстония). — «Сов. геология», 1968, № 1, с. 68—77.
9. Антропова Л. В. Формы нахождения меди в коренных породах, вмещающих медно-никелевые руды. — В кн.: Мат-лы 3-й Ленингр. геохим. конф., состоявшейся 26—28 февраля 1969 г. «Первичные ореолы и их использование при поисках и разведке рудн. м-ний». Л., 1969, с. 32—33.
10. Антропова Л. В. Формы нахождения меди в ореолах рассеяния медно-никелевых месторождений. — «Методика и техника разведки», 1969, с. 63—70.
11. Антропова Л. В., Недригайлова М. В., Шуралева А. З. Распределение форм нахождения свинца и молибдена в ореолах рассеяния месторождений Центрального Казахстана. Там же, с. 55—62.
12. Антропова Л. В., Недригайлова М. В., Шуралева А. З. Определение форм нахождения меди в горных породах (методические указания). Л., 1970. 28 с.
13. Антропова Л. В. Поиски рудных месторождений по металлоорганическим формам нахождения элементов. — «Методика и техника разведки», 1971, № 76, с. 38—45.
14. Антропова Л. В. Применение металлоорганических форм нахождения элементов для поисков глубокозалегающих рудных зон и месторождений. — В кн.: Мат-лы II сес. Сиб. секции СГПМ по проблеме «Науч. основы геохим. методов поисков полезн. ископ.». Вып. 2, ч. I. Улан-Удэ, 1972. с. 96—97.
15. Антропова Л. В., Гольдберг И. С. Использование форм нахождения элементов и метода ЧИМ при поисках глубокозалегающих рудных место-

рождений. — В кн.: Тезисы докл. на VII Всесоюз. науч.-техн. геофиз. конф. (г. Львов, ноябрь, 1972). М., 1972, с. 24—25.

16. Антропова Л. В. Формы нахождения никеля в ореолах рассеяния рудных месторождений. — «Методика и техника разведки», 1973, № 84, с. 40—46.

17. Антропова Л. В., Недригайлова М. В., Шуралева А. З. и др. Определение форм нахождения никеля в горных породах. Л., 1973. 38 с.

18. Баринский Р. Л., Нефедов В. П. Рентгено-спектральное определение заряда атомов в молекулах. М., 1966. 247 с.

19. Белов Н. В. Кристаллохимия основного процесса кристаллизации магмы. — В кн.: Геохимия редких элементов в связи с проблемой петрогенезиса. М., 1959, с. 95—100.

20. Бэррер Р. Б. Диффузия в твердых телах. М., 1948. 504 с.

21. Бонч-Осмоловская К. С., Спиро Н. С. Состав поглощенного комплекса глин для случаев равновесия с растворами типа морской воды. — «Труды Науч.-исслед. ин-та геол. Арктики», 1956, т. 86, с. 113—133.

22. Вернадский В. И. Минералогия. Изд. 3-е, вып. 1. СПб., 1910. 526 с.

23. Вернадский В. И. Избранные сочинения. Т. 1. М., 1954. 696 с.

24. Власов К. А. Эманационный процесс и кристаллизационная дифференциация как ведущие факторы образования ряда месторождений рудных элементов. — В кн.: Вопр. геохимии и минералогии. М., 1956, с. 83—93.

25. Возбуцкая А. Е. Химия почв. М., 1964. 398 с.

26. Газизова К. С. Медное месторождение Коуирад. М., 1957. 130 с.

27. Гаррелс Р. Минеральные равновесия. М., 1962. 306 с.

28. Гедройц К. К. Химический анализ почвы. Изд. 4-е. М.—Л., 1932, 536 с.

29. Герасимовский В. И. О формах нахождения урана в горных породах. — «Атомная энергия», 1957, т. 3, № 12, с. 525—529.

30. Гинзбург И. И. Опыт разработки теоретических основ геохимических методов поисков. М., 1957. 299 с.

31. Голубев В. С., Гарибянц А. А. Гетерогенные процессы геохимической миграции. М., 1968. 191 с.

32. Гольдшмидт В. М. Геохимические принципы распределения редких элементов. — В кн.: Редкие элементы в изверженных горных породах и минералах. М., 1952, с. 9—16.

33. Гончаров Г. С., Пуура В. А., Судов Б. А. Опыт применения метода поисков по потокам рассеяния в платформенных условиях. — «Методика и техника разведки», 1963, № 43, с. 42—47.

34. Горбунов Г. И. Медно-никелевые месторождения Ортоайви в Печенгском районе. — В кн.: Вопр. геологии и минералогии Кольск. п-ова. Вып. 1. М.—Л., 1958, с. 181—190.

35. Григоров О. Н. Электрокинетические явления и электродиализ. — В кн.: Современ. методы исслед. физ. и хим. свойств почв. Вып. 3, т. 4. М.—Л., 1947, с. 3—49.

36. Григоров О. Н., Козьмина З. П., Маркович А. В., Фридрихсберг Д. А. Электрокинетические свойства капиллярных систем. М.—Л., 1956. 352 с.

37. Григорян С. В., Янишевский Е. М. Эндегенные геохимические ореолы рудных месторождений и их использование при поисках скрытого оруденения. М., 1968. 204 с.

38. Доливо-Добровольский В. В., Клименко Ю. В. Рациональный анализ руд. Свердловск—Москва, 1947. 191 с.

39. Дроздова Т. В. Роль гуминовых кислот в геохимии почв. — «Почвоведение», 1963, № 8, с. 40—47.

40. Дубинина В. Н., Корнилович И. А., Свирский М. А., Собачкин Н. Г. Зона окисления свинцово-цинковых и мышьяково-свинцово-цинковых месторождений Восточного Забайкалья. — «Труды Ин-та геол. рудн. м-ний, петрограф., минерал. и геохим.», 1963, вып. 83, с. 577—606.

41. Елпатьевский П. В. Формы закрепления меди в почвах в пределах гипергенных ореолов рассеяния. — В кн.: Литохим. поиски руд. м-ний по их гипергенным ореолам и потоками рассеяния. Алма-Ата, 1968, с. 164—165.

42. Ермаков Н. П. Геохимические системы включений в минералах. М., 1972. 375 с.
43. Захарченко А. И. Минералообразующие растворы и генезис кварцевых жил. М., 1955. 107 с.
44. Ильин Б. В. Природа адсорбционных сил. М.—Л., 1952. 124 с.
45. Карпухина В. С., Баранов Э. Н. Формы нахождения элементов-индикаторов в эндогенных геохимических ореолах колчеданных месторождений. — В кн.: Литогеохим. методы при поисках скрытого оруденения. М., 1972, с. 101—104.
46. Касаточкин В. И., Зильбербранд О. И. Рентгенография и инфракрасная спектроскопия в применении к исследованию строения гумусовых веществ. — «Почвоведение», 1956, № 5, с. 80—85.
47. Кацнельсон Э. М., Осипова Е. А. Усовершенствованный метод определения сульфидного никеля. — «Обогащение руд», 1960, № 4, с. 24—26.
48. Константинова И. М., Поликарпочкин В. В. Использование органической фракции илов и железистых пленок на минералах как прием повышения чувствительности наблюдения потоков рассеяния. — В кн.: Литохим. поиски руд. м-ний по их гипергенным ореолам и потокам рассеяния. Алма-Ата, 1968, с. 216—217.
49. Курода П., Саиделл Э. Геохимия молибдена. — В кн.: Геохимия редких элементов. М., 1959, с. 209—264.
50. Лебедев В. И. О состоянии кислорода, химической связи в силикатах и некоторых минералогических вопросах в связи с этим. — «Вестн. Ленингр. ун-та», 1948, № 3, с. 17—30.
51. Лебедев В. И. Основы энергетического анализа геохимических процессов. Л., 1957. 342 с.
52. Лебедев В. И. Орбитальные размеры атомов — новая система радиусов — и закономерности, определяющие межатомные расстояния и изоморфизм. — «Вестн. Ленингр. ун-та», 1967, № 6, с. 43—61.
53. Лебедев В. И. Ионно-атомные радиусы и их значение для геохимии и химии. Л., 1969. 156 с.
54. Манская С. М., Дроздова Т. В., Емельянова М. П. Связывание урана гуминовыми кислотами и меланоидинами. — «Геохимия», 1956, № 4, с. 10—23.
55. Манская С. М., Дроздова Т. В., Емельянова М. П. Формы связи меди с органическим веществом в торфяных почвах Белорусской ССР. — «Труды биохим. лаб. Ин-та геохимии и аналитич. химии», 1960, т. 11, с. 65—69.
56. Манская С. М., Дроздова Т. В. Геохимия органического вещества. М., 1964. 315 с.
57. Масленицкий Н. Н., Леонченкова Е. Т. Некоторые итоги химического исследования никеленосности пирротитов. — В кн.: Фазовый хим. анализ руд и минералов. Л., 1962, с. 56—66.
58. Мерлина Ф. Е., Будникова Н. В. Фазовый анализ окисленных медных минералов в присутствии сульфидных. — «Обогащение руд», 1965, № 4(58), с. 46—50.
59. Митряева Н. М., Ли В. Г. О проявлении первичной зональности на месторождении Узунжал. — В кн.: Мат-лы по геологии некоторых эндогенных м-ний Центр. Казахстана. Алма-Ата, 1962, с. 108—115.
60. Нейерберг Дж. И. Уран в изверженных породах в Соединенных Штатах Америки. — В кн.: Геология атомных сырьевых материалов. Докл. иностр. учен. на междунар. конф. по мирному использованию атомной энергии. М., 1956, с. 73—94.
61. Овчинников Л. Н., Григорян С. В., Гармаш А. А. Успехи и проблемы прикладной геохимии. — «Изв. АН СССР. Сер. геол.», 1967, № 11, с. 98—113.
62. Овчинников Л. Н., Григорян С. В. Закономерности состава и строения первичных геохимических ореолов сульфидных месторождений. — В кн.: Науч. основы геохим. методов поисков глубокозалегающих руд. м-ний. Иркутск, 1970, с. 3—36.

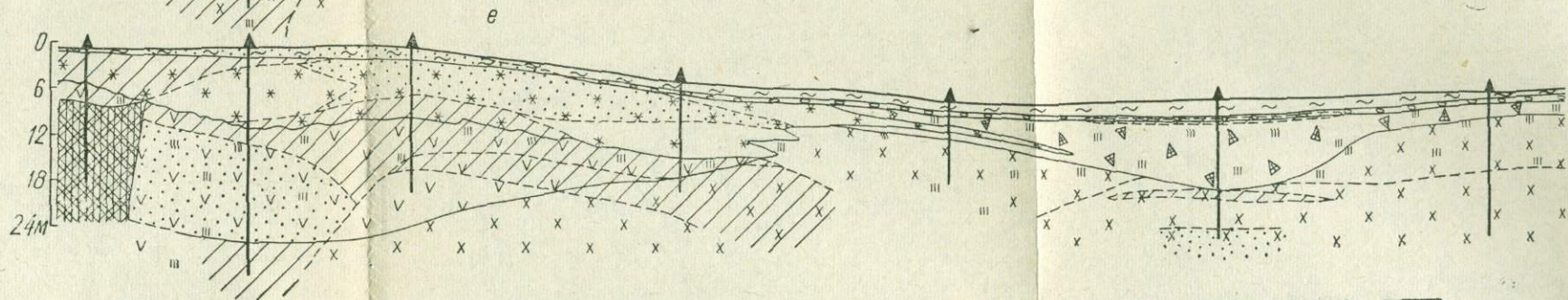
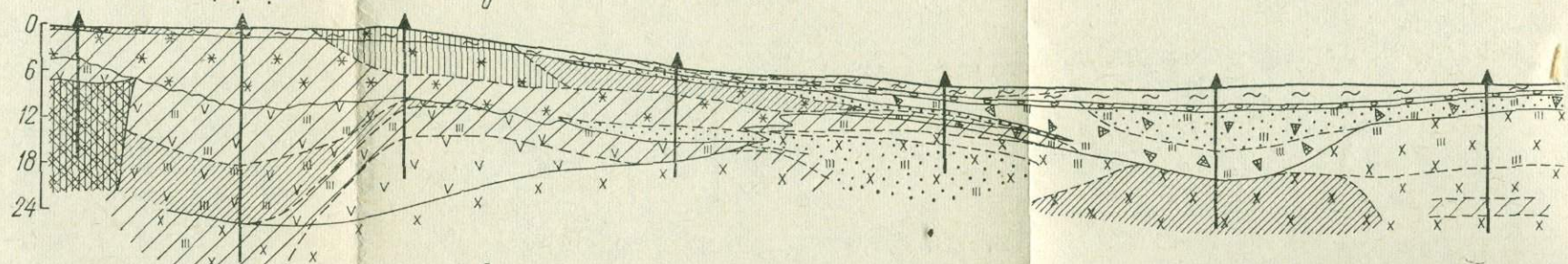
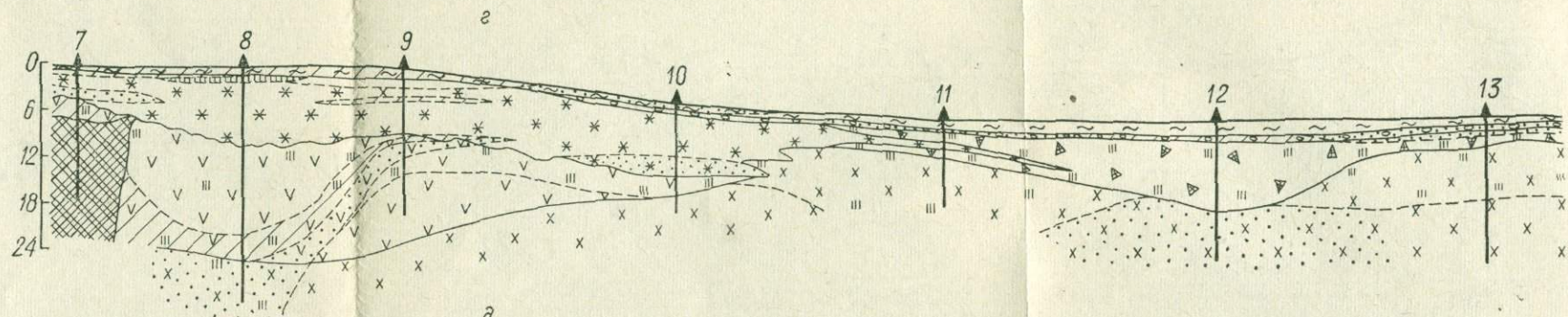
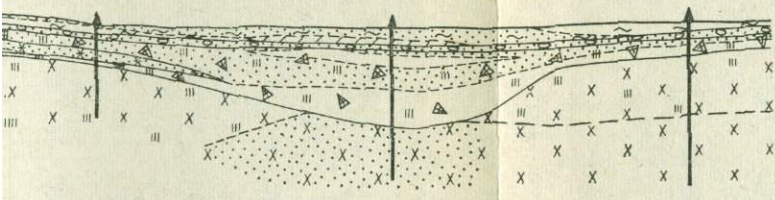
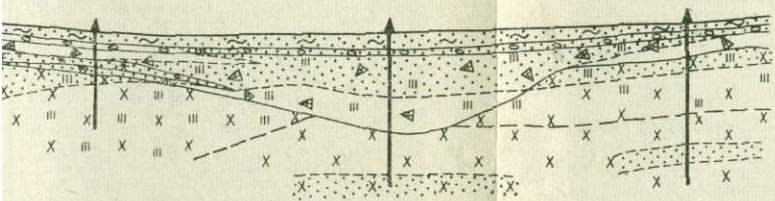
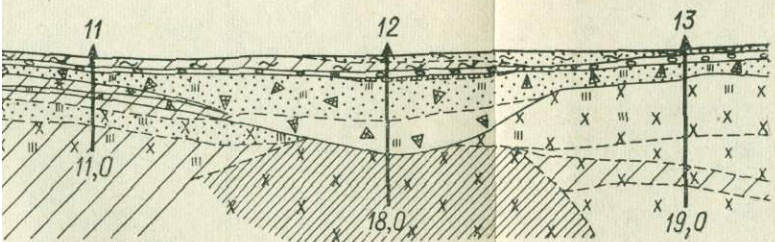
63. Подкосов Л. Г. О формах нахождения водных железо-молибденовых окислов в природе. «Бюл. Всесоюз. науч.-исслед. ин-та минер. сырья», 1952, № 1 (105), с. 1—12.
64. Поликарпочкин В. В., Таусон Л. В., Дубов Р. И. Зональность гидротермальных месторождений как основа поисков глубокозалегающих рудных тел. — В кн.: Науч. основы геохим. методов поисков глубокозалегающих руд. м-ний. Иркутск, 1970, с. 252—340.
65. Пономарева В. В. О методах выделения и химической природе фульвокислот. — «Почвоведение», 1947, № 12, с. 714—723.
66. Пономарева В. В. К методике изучения состава гумуса по схеме И. В. Тюрина. — «Почвоведение», 1957, № 8, с. 66—71.
67. Пшеничный Г. Н. О формах нахождения и особенностях распространения теллура в сульфидных рудах. — «Геохимия», 1961, № 8, с. 693—702.
68. Разенкова Н. И. Экспериментальные исследования форм нахождения редких элементов в зоне окисления. М., 1967. 112 с.
69. Разенкова Н. И., Коваль И. К., Самойлова Ю. С. О распределении и форме нахождения германия в докембрийских рудах Курской магнитной аномалии. — В кн.: Редкометальность некоторых метаморфиз. гранитизир. осад. комплексов. М., 1969, с. 5—19.
70. Резников А. А., Нечаева А. А. О сорбции молибдена в природных условиях. — «Информ. сб. Всесоюз. науч.-исслед. геол. ин-та», № 18, 1959, с. 65—73.
71. Рожкова Е. В., Щербак О. В. Сорбция свинца на различных горных породах и возможная ее роль в образовании месторождений. — «Изв. АН СССР. Сер. геол.», 1956, № 2, с. 13—24.
72. Рожкова Е. В., Серебрякова М. Б. Возможная роль сорбции в образовании ореолов рассеяния. — «Сов. геология», 1958, № 4, с. 144—157.
73. Рожкова Е. В., Разумная Е. Г., Серебрякова М. Б., Щербак О. В. Роль сорбции в концентрации урана в осадочных породах. — В кн.: Труды 2-й Междунар. конф. по мирному использованию атомной энергии. Т. 3, ч. 1. Женева, 1959, с. 13—32.
74. Рысс Ю. С., Свешников Г. Б. Геоэлектрохимические процессы в геологических явлениях. — «Вестн. Ленингр. ун-та», 1964, № 18. Сер. геол. и геогр., вып. 3, с. 49—56.
75. Рысс Ю. С., Воронин Д. В. Электрохимические процессы в формировании зон окисления сульфидных месторождений. — «Зап. Всесоюз. минерал. об-ва», 1966, сер. 2, ч. 95, вып. 2, с. 181—192.
76. Санделл Э. Б., Голдич С. С. Редкие металлы некоторых американских изверженных пород. — В кн.: Редкие элементы в изверж. горн. породах и минералах. М., 1952, с. 183—227.
77. Сауков А. А. Геохимия. М., 1966. 487 с.
78. Саэт Ю. Е., Несвижская Н. И., Ефимова Р. И. Геолого-геохимические предпосылки и методика изучения форм нахождения элементов в наложенных геохимических ореолах. — В кн.: Литогеохим. методы при поисках скрытого оруденения. М., 1972, с. 98—100.
79. Сафронов Н. И. К вопросу о современном состоянии электрометрических методов прикладной геофизики и их задачи в области цветных металлов. — «Проблемы сов. геологии», 1933, № 4, с. 62—76.
80. Сафронов Н. И. К вопросу об «ореолах рассеяния» месторождений полезных ископаемых и их использования при поисках и разведке. — «Проблемы сов. геологии», 1936, № 4, с. 302—323.
81. Сафронов Н. И. Основы геохимических методов поисков рудных месторождений. Ч. 2, Л., 1962. 83 с.
82. Свешников Г. Б. Электродные потенциалы минералов и их роль в растворении сульфидных руд. — «Учен. зап. Ленингр. ун-та», 1958, № 249. Сер. физич. и геол. наук, вып. 10, с. 278—295.
83. Синдеева Н. Д. Минералогия, типы месторождений и основные черты геохимии селена и теллура. М., 1959. 257 с.
84. Смирнов С. С. Зона окисления сульфидных месторождений. Л., 1955. 332 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Введение	4
<i>Глава I.</i> Изученность форм нахождения элементов в горных породах	7
<i>Глава II.</i> Методы выделения и особенности основных групп форм нахождения элементов	14
Воднорастворимые формы нахождения свинца, молибдена, меди и никеля	15
Свинец, молибден, медь и никель в капиллярной влаге	21
Сорбированные формы нахождения свинца, молибдена и меди	24
Свинец, молибден, медь и никель, связанные с окислами и гидроокислами железа и марганца	31
Минеральные формы нахождения элементов	45
Группа форм нахождения элементов в виде собственных минералов свинца, молибдена, меди и никеля	—
Формы нахождения свинца, молибдена, меди и никеля в виде собственных силикатов и изоморфных примесей в породообразующих силикатах	62
Свинец, молибден, медь и никель в металлоорганических соединениях	67
Схемы выделения форм нахождения элементов	71
<i>Глава III.</i> Особенности распределения форм нахождения элементов в ореолах рассеяния рудных месторождений	76
Формы нахождения меди в ореолах рассеяния медных месторождений	77
Формы нахождения свинца в ореолах рассеяния полиметаллических месторождений	88
Формы нахождения молибдена в ореолах рассеяния молибденовых месторождений	99
Формы нахождения никеля в ореолах рассеяния никелевых месторождений	102
Поведение форм нахождения элементов в масштабе рудных полей	110
Вертикальная и горизонтальная зональность в распределении форм нахождения элементов	118
<i>Глава IV.</i> Использование форм нахождения элементов для исследования геологических процессов и при поисках и разведке рудных месторождений	121
Применение форм нахождения элементов для изучения некоторых геологических процессов	—
Применение форм нахождения элементов для поисков и разведки месторождений полезных ископаемых	127
Список литературы	140

1 руб.

1327



0 30 60m

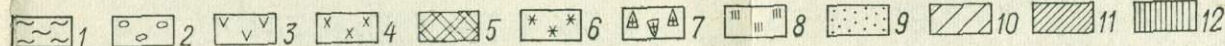
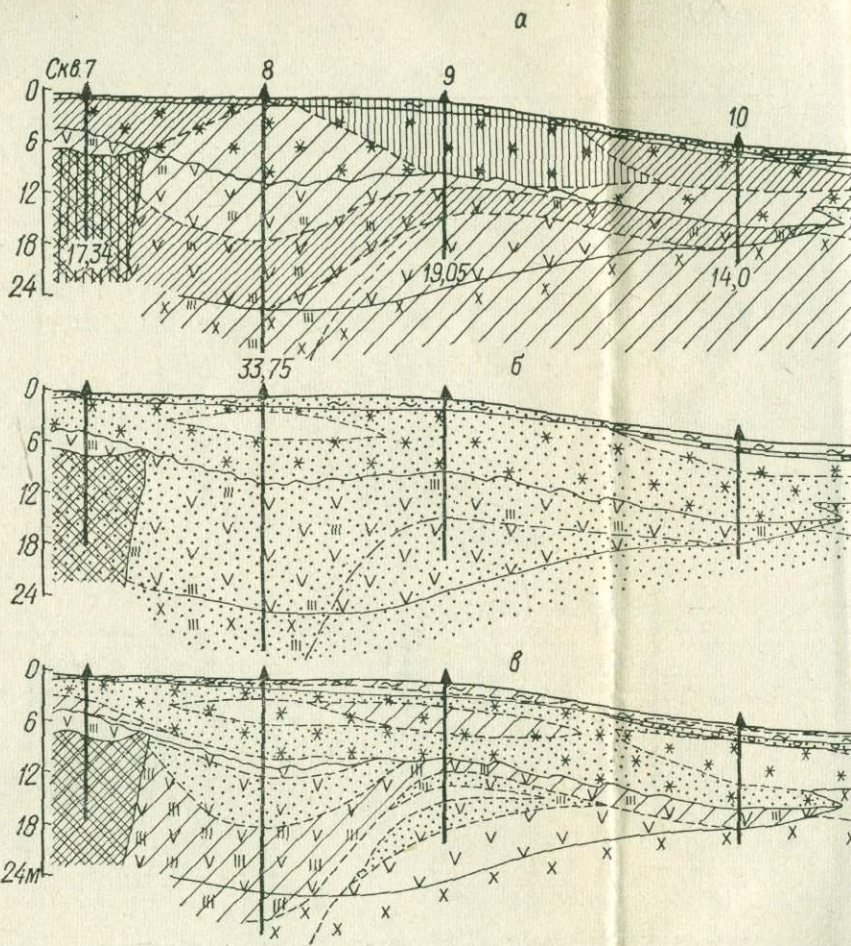


Рис. 14. Формы нахождения молибдена в зоне выветривания медно-молибденового месторождения Каратас.
a — валовая концентрация; *b* — сорбированный молибден; *c* — молибдит; *г* — повеллит; *д* — Fe-форма; *e* — молибденит. 1 — суглинки; 2 — галечники с прослоями песка; 3 — эффузивы основного состава; 4 — гранодиориты; 5 — молибденовая рудная зона; 6 — образования железной шляпы; 7 — делювиальные отложения; 8 — выветрелые породы; концентрация молибдена, %: 9 — $5(10^{-5}+10^{-4})$, 10 — $5(10^{-4}+10^{-3})$, 11 — $5(10^{-3}+10^{-2})$, 12 — $5 \cdot 10^{-2}$.



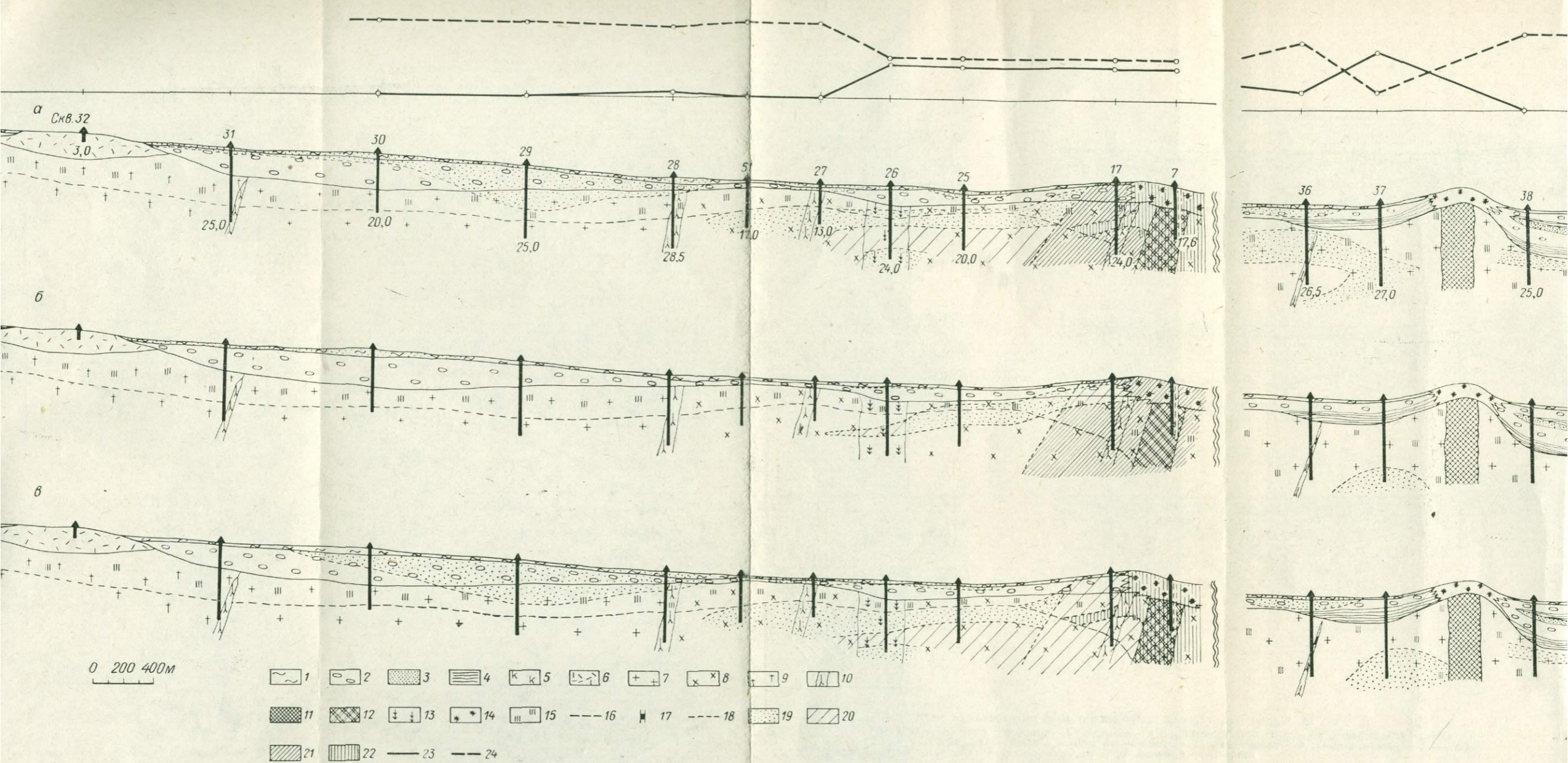


Рис. 17. Формы нахождения молибдена в зоне выветривания по профилю через Каратасское рудное поле.

Абсолютная концентрация молибдена, %: а — валовая, б — в группе локальных форм, в — в группе далекоидущих.
 1 — суглинки; 2 — галечники; 3 — пески; 4 — глины; 5 — кора выветривания; 6 — кислые эффузивы; 7 — граниты; 8 — гранодиориты; 9 — плагиограниты; 10 — диабазы;
 11 — полиметаллические руды; 12 — молибденовые руды; 13 — скарны; 14 — образования железной шляпы; 15 — выветрелые породы; 16 — границы зоны выветривания;
 17 — интервал опробования; 18 — границы геохимических полей; концентрация молибдена, %: 19 — $5(10^{-6} + 10^{-5})$, 20 — $5(10^{-5} + 10^{-4})$, 21 — $5(10^{-4} + 10^{-3})$, 22 — $>5 \cdot 10^{-3}$; кри-
 вые относительного содержания молибдена в группе форм: 23 — локальных, 24 — да лекоидущих.

