

ВОПРОСЫ
ПРИКЛАДНОЙ
ГЕОХИМИИ

Выпуск 1

ГЕОЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКИЙ ТРЕСТ
МИНИСТЕРСТВА ГЕОЛОГИИ СССР
ЦЕНТРАЛЬНАЯ ЛАБОРАТОРИЯ ПРИКЛАДНОЙ ГЕОХИМИИ

ВОПРОСЫ ПРИКЛАДНОЙ ГЕОХИМИИ

ВЫПУСК I

Русский химический
журнал
18/VI-1966.



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НЕДРА»
Москва 1966

Ответственный редактор БЕУС А. А.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Настоящим выпуском открывается серия сборников «Вопросы прикладной геохимии», которые будут периодически выпускаться Центральной лабораторией прикладной геохимии Геолого-геохимического треста.

Выпуск подобного сборника определяется широким развитием в Советском Союзе прикладных геохимических исследований и необходимостью обмена опытом, а также систематической информации широкого круга геологов и геохимиков о работах, ведущихся в нашей стране и за рубежом.

В сборниках предполагается освещать вопросы, связанные с методикой и техникой проведения геохимических поисков. В них будут публиковаться методические разработки, характеризующие опыт работы Геолого-геохимического треста, а также центральных геохимических экспедиций и партий территориальных геологических управлений. В целях обобщения опыта планируется публикация переводов наиболее интересных статей из зарубежной периодической литературы. Кроме того, будет приводиться библиография отечественной и иностранной литературы по методам геохимических поисков.

Материалы для публикации в сборнике будут объединяться в трех ведущих разделах. Первый из них — «Методы геохимических поисков» охватывает методические вопросы, характеризующие различные направления геохимических поисков.

Второй раздел сборника — «Методы аналитических исследований» включает данные о новых аналитических методах, используемых при проведении геохимических поисков. Наконец, в третьем разделе предполагается публиковать материалы о технике и организации геохимических работ в нашей стране и за рубежом.

В первом выпуске сборника помещен обзор работ в области геохимических поисков за период с 1962 по 1963 г. Обзор и библиографию за 1964 г. предполагается опубликовать во втором выпуске этого сборника.

Переводы иностранной литературы с английского языка сделаны В. А. Рожанец, с французского языка — Е. И. Уваровым.

Раздел I

МЕТОДЫ ГЕОХИМИЧЕСКИХ ПОИСКОВ

С. В. Григорян

(Геолого-геохимический
трест)

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ПРИКЛАДНОЙ ГЕОХИМИИ В 1962—1963 гг.

(Краткий обзор опубликованных работ)

Работы в области прикладной геохимии, опубликованные в отечественной и зарубежной литературе за 1962—1963 гг., можно разделить на две группы: 1) носящие методический характер и освещающие методику изучения геохимических ореолов, связанных с различными геологическими образованиями; 2) посвященные описанию особенностей геохимических ореолов и рассматривающие вопросы их практического использования при поисках месторождений полезных ископаемых.

Такое деление в значительной степени условно, поскольку каждая из работ описательного характера содержит какие-то данные по методике исследований и наоборот.

Среди методических работ большую роль играют материалы по применению математической статистики при обработке данных геохимической информации, что является отражением все более усиливающейся тенденции внедрения математических методов в геологические науки и в первую очередь в геохимию.

Значительное количество опубликованных работ посвящено изучению функций и параметров распределения химических элементов в различных геологических образованиях. Это направление исследований весьма важно, поскольку имеет непосредственное отношение к проблеме математически обоснованного определения фоновых содержаний тех или иных элементов в интересующих образованиях.

Н. К. Разумовский в статье «К вопросу о выделении аномалий на фоне обычных содержаний элементов в породе при поисковых работах» (Сб. «Вопросы разведочной геофизики», вып. 1, Гостоптехиздат, 1962) приводит детальный анализ наиболее распространенных в природе нормальной и логнормальной функций распределения содержаний элементов. Далее автор рассматривает способы выделения совокупности фоновых проб

из общей совокупности, представляющей собой как фоновые, так и аномальные пробы.

Выделение производится на основе анализа кривой распределения, построенной по общей совокупности. Если кривая монодисперсная, то делается допущение (очевидна произвольность такого допущения), что начальные пробы принадлежат фоновой совокупности и по ним определяются параметры распределения интересующего элемента. Когда кривая получается бидисперсной, то первый максимум принимается за моду фоновой совокупности и параметры распределения определяются путем реставрации кривой фоновой совокупности (правая ветвь, нарушенная аномальными пробами, отстраивается как зеркальное отображение левой ветви).

Приведенные автором примеры кривых принадлежат к группе бидисперсных, хотя на практике геохимических методов поисков гораздо чаще наблюдаются монодисперсные кривые, особенно при поисках по первичным ореолам, когда площади опробования ограничиваются геологически (зона измененных пород и т. д.) и благодаря этому большинство проб оказывается аномальным. В этом случае предложенный автором способ «усеченной» кривой распределения едва ли является наиболее правильным.

К сожалению, в работе не описывается методика определения величины минимально-аномального содержания интересующего элемента, по которому проводится внешний контур геохимической аномалии.

В этом же сборнике Н. К. Разумовский в статье «Средняя арифметическая выборки и ее связь с логарифмическими моментами» подробно рассматривает взаимосвязь параметров нормального и логнормального распределения.

Методике определения величины геохимического фона элементов посвящена также статья С. И. Смирнова «Вероятностно-статистическая оценка геохимического фона при поисках месторождений полезных ископаемых» («Геохимия», 1963, № 3). Наряду с общим теоретическим разбором параметров распределения автор подробно рассматривает природу дисперсии. Он указывает также, что кроме неравномерности распределения того или иного элемента в природных образованиях на величину дисперсии влияют и ошибки опробования и анализа проб. Далее автор предлагает методику определения минимально-аномального содержания, исходя из основных параметров распределения с учетом доверительной вероятности. Подобная методика определяется тем, что вместо истинной дисперсии мы располагаем выборочной дисперсией, вычисленной по ограниченному числу наблюдений. В работе приводится график для определения минимального аномального содержания в зависимости от числа проб в использованной выборке и доверительной вероятности.

А. Г. Ветров и В. Н. Добряков в статье «Об использовании кумулятивной кривой частот при обработке наблюдений» (Сб. «Вопросы разведочной геофизики», вып. 1, Гостоптехиздат, 1962) описывают методы определения функции и параметров распределения химических элементов путем построения кумулятивных графиков распределения. Преимущество этого метода состоит в том, что функция и параметры распределения интересующих химических элементов могут быть определены и при недостаточной чувствительности применяемого метода анализа. Те же принципы обработки данных радиометрических измерений изложены в статье А. Г. Ветрова «О применении спрямленного графика накопленных частот при обработке радиометрических данных», выпущенной в сборнике «Глубинные поиски рудных месторождений» (Госгеолтехиздат, 1963). В этом же сборнике помещена статья И. А. Туманова «Оценка местного геохимического фона и выделение аномалий», содержащая краткий обзор методов определения фоновых содержаний. За минимальное аномальное содержание автор предлагает брать геохимический фон плюс тройную величину среднеквадратического отклонения. Такая величина минимального аномального содержания хотя и с высокой вероятностью (0,998) обеспечивает исключение из контуров ореолов фоновых проб, но едва ли является наиболее приемлемой. Дело в том, что при такой величине минимального аномального содержания при геохимических поисках могут быть пропущены многие аномалии невысокой интенсивности. Это особенно важно при геохимических поисках скрытого оруденения по первичным ореолам, поскольку последние, как известно, отличаются минимальными превышениями содержаний элементов над фоновыми. Этот вопрос автором, к сожалению, не рассматривается.

В статье А. Б. Вистелиуса «Фосфор в гранитах Центрального Тянь-Шаня» («Геохимия», 1962, № 2) подробно рассмотрены функции распределения фосфора в различных массивах Центрального Тянь-Шаня и дается их сравнительный анализ.

Рассмотрению особенностей логнормального распределения компонентов в породах посвящены статьи Д. А. Родионова «Об оценивании среднего содержания и дисперсии логнормального распределения в породах и рудах» («Геохимия», 1962, № 7) и «Задача сопоставления средних содержаний логнормально распределенных компонентов в породах» («Геохимия», 1962, № 8).

В статье «Особенности распределения среднего арифметического в условиях асимметричных распределений содержаний» («Геохимия», 1963, № 7) Д. А. Родионовым описываются математические приемы оценки точности полученных средних в зависимости от коэффициента вариации и количества проб с различной вероятностью, что весьма важно для правильной интерпретации полученных при геохимических исследованиях данных.

В работе Н. Н. Сочеванова «Методика опробования при поисках рудных месторождений по первичным ореолам рассеяния» (Кн. «Вопросы методики опробования рудных месторождений при разведке и эксплуатации», Госгеолтехиздат, 1962) описаны различные методы опробования, применяемые для обнаружения и оконтуривания геохимических аномалий. Работа может оказать специалистам, занимающимся геохимическими методами поисков, методическую помощь в выборе методов опробования при изучении различных типов геохимических аномалий. Она бы заметно выиграла, если бы содержала сравнительный анализ по применению различных методов опробования и рекомендации для решения различных задач.

Следующим важным методическим направлением является разработка методик анализа геохимических проб. Основные требования, предъявляемые к аналитическим работам, — это высокая чувствительность и производительность анализа.

Большой интерес представляет разработанная А. Е. Васильевской методика фазового химического анализа на ртуть, позволяющая определить в пробах с кларковым содержанием ртути количества различных ее форм — металлической ртути, киновари и т. д. («Заводская лаборатория», 1962, № 4).

В статье «Полевые дитизоновые определения» Хокс описывает полевую высокопроизводительную методику дитизонового определения свинца, цинка и меди (H. K. Hawkes. — „Dithizone field tests.“ — Econ. Geol. № 4, 1963).

Гарольд Блум в работе «Полевые методы определения содержаний никеля с использованием диметилглиоксина» приводит методику определения никеля в геохимических пробах. Этой методикой анализируются пробы, содержащие никель от 0,002 до 1%. В статье описываются две модификации предложенной методики: определение в пробах содержаний легкоизвлекаемых форм никеля (обработка навески пробы аммонийacetатным раствором при нормальной температуре) и общего содержания никеля (обработка навески проб азотной кислотой). К сожалению, в работе нет данных о возможных формах нахождения никеля, переходящего в раствор при аммонийacetатной обработке. Это ограничивает возможности применения предложенного метода фазового (рационального) анализа проб при решении различных геохимических задач. (Harold Bloom, „Field methods for the determination of nickel using Dimethylglyoxime.“ — Econ. Geol. № 4, 1962).

Спейн и др. описывают полевой метод хроматографического анализа проб при геохимических поисках. Приводится сравнение показателей предлагаемой методики с другими (G. D. Spain «The use of precipitation chromatography in geochemical prospr.» — Econ. Geol. № 2, 1962).

Обзор работ, посвященных описанию геохимических ореолов, удобно дать по генетическому делению ореолов.

Эндогенные геохимические ореолы. Описанию эндогенных геохимических ореолов ряда гидротермальных месторождений посвящена книга «Эндогенные ореолы рассеяния некоторых гидротермальных месторождений» (Е. М. Янишевский и др., Госгеолтехиздат, 1963). В книге приводится детальное описание первичных геохимических ореолов, образованных вокруг ряда полиметаллических и урановых рудных тел. Авторы выделяют основные параметры первичных ореолов и выясняют возможности использования первичных ореолов для поисков скрытых рудных тел и месторождений.

Авторами установлено: 1) вокруг рудных тел как урановых, так и полиметаллических образуются первичные ореолы ряда элементов; 2) первичные ореолы по размерам значительно пре-восходят рудные тела, вокруг которых они развиваются. Особенно значительны размеры ореолов по восстанию рудных тел; 3) в строении первичных ореолов устанавливается вертикальная зональность, обусловленная преимущественным накоплением отдельных элементов в верхних частях ореолов; эту особенность ореолов авторы рекомендуют использовать для отличия надрудных ореолов от подрудных, что весьма важно при оценке по ореолам перспектив отдельных участков в отношении скрытого оруденения; 4) выявленные размеры первичных ореолов находятся в прямой зависимости от концентрации элементов в рудах и в обратной — от величин минимального аномального содержания и градиента концентрации элементов.

Наряду с описанием первичных ореолов вокруг конкретных рудных тел в книге приводятся примеры оценки по ореолам перспектив конкретных участков в отношении скрытых рудных тел и результаты проверки этих рекомендаций разведочными работами. Эти данные убеждают в высокой эффективности использования первичных геохимических ореолов при поисках и разведке рудных месторождений.

Г. И. Россман в работе «Первичные ореолы рассеяния некоторых элементов на отдельных полиметаллических месторождениях Рудного Алтая» (сборник статей «Вопросы изучения и методы поисков скрытого оруденения», Госгеолтехиздат, 1963) детально описывает особенности формирования первичных ореолов химических элементов вокруг рудных тел некоторых полиметаллических месторождений Рудного Алтая.

На основании анализа графиков распределения элементов автор приходит к выводу о диффузионно-инфилтратационной природе описываемых первичных ореолов. В работе подробно охарактеризованы основные параметры первичных ореолов — форма, размеры, элементный состав и др. Автор, в частности, указывает на прямую зависимость ряда параметров ореолов (концентрация, размеры) от концентрации соответствующих элементов в рудах.

Для выяснения зональности в строении ореолов автор пользовался величиной отношения коэффициента минерализации интересующего элемента к коэффициенту минерализации свинца. В работе, к сожалению, не приведена методика определения фоновых содержаний и ничего не говорится о минимальных аномальных содержаниях, по которым оконтуриваются ореолы интересующих элементов, и, в частности, определяются величины коэффициентов минерализации, — параметра, широко примененного Г. И. Россманом для характеристики первичных ореолов. В том же сборнике опубликована статья К. М. Муканова «Первичные ореолы рассеяния меди, свинца, цинка и других металлов в боковых породах Успенского меднорудного месторождения в Центральном Казахстане». Автор отмечает, что на изученном месторождении наиболее протяженными и широкими являются первичные ореолы свинца, цинка и меди; незначительны же ореолы мышьяка, молибдена, серебра и сурьмы (для мышьяка, сурьмы и серебра причина этого может заключаться в недостаточной чувствительности анализа). Барий занимает промежуточное положение. Установлено, что первичные ореолы в висячем боку рудной залежи более интенсивны, чем в лежачем. Для характеристики первичных ореолов автор пользуется «кларком концентрации по ореолам». Однако неясно, что автор подразумевает под этим термином и как он определяется. В работе нет также описания методики определения фоновых и аномальных концентраций элементов — индикаторов.

В сборнике «Вопросы изучения и методы поисков скрытого оруденения» опубликована также статья Н. А. Озеровой «К методике поисков полиметаллических, сурьмяных и ртутных месторождений по первичным ореолам рассеяния ртути» (Госгеотехиздат, 1964). В статье излагаются результаты изучения первичных ореолов рассеяния ртути и других элементов на ряде месторождений: ртутных — Хайдаркан (Фергана), Никитовка (Донбасс), сурьмяном (Кадамджай), полиметаллических — Ферганский Кара-Тау и Кан (Фергана). Автор отмечает, что первичные ореолы ртути являются максимальными по размерам и с успехом могут быть использованы при поисках указанных типов рудных месторождений.

М. А. Лапп и Б. А. Судов в статье «Поиски глубоко залегающих рудных тел и месторождений по ореолам элементов широкого рассеяния» («Советская Геология», 1963, № 10) описывают первичные ореолы йода и ряда рудных элементов на одном из меднорудных месторождений Армении. Авторами установлено, что йод образует своеобразные «шапки» над скрытыми рудными телами и может служить элементом — индикатором скрытых рудных тел. Изучение первичных ореолов йода на рудных месторождениях начато недавно, и поэтому

в генезисе этих ореолов еще много неясного (форма йода в ореолах, связь с рудными телами и т. д.).

Н. А. Ворошилов и Н. Н. Сочеванов в статье «О вертикальной зональности распределения элементов в трубчатых телах Актюзского рудного поля» («Геология рудных месторождений», 1963, № 3) описывают вертикальную зональность в строении эндогенных ореолов Актюзского месторождения. Эта зональность выражается в преимущественном накоплении свинца, цинка и молибдена (форма нахождения в ореолах — сульфиды) в верхних частях ореолов в отличии от элементов, находящихся в ореолах в форме кислородных соединений (например, олово и т. д.), а также в образовании интенсивных ореолов на более низких гипсометрических уровнях.

А. Г. Дворников в статье «Ореолы рассеяния ртути в известняках полиметаллического месторождения Балки Грузской (Нагольный кряж)» описывает эндогенные ореолы химических элементов, развитых в известняках вокруг полиметаллических рудных тел. Автор отмечает, что максимальными по размерам являются ореолы рассеяния ртути.

Н. Н. Мартынов в статье «О новом поисковом признаке сподуменовых пегматитов, не выходящих на поверхность» («Разведка и охрана недр», 1963, № 7) на примере одного из полей редкометальных пегматитов Центральной Азии описывает случай обогащения литием даек микродиоритов, секущих сподуменовые пегматитовые жилы. Автор приходит к выводу о возможном использовании даек микродиоритов в качестве поискового признака скрытых сподуменовых пегматитов.

Интересной сводкой по первичным ореолам ртути является работа Н. А. Озеровой «Первичные ореолы рассеяния ртути» (Тр. ИГЕМ АН СССР, вып. 72, 1962). В работе, наряду с подробным описанием первичных ореолов ртути на ртутных, сурьмяных, полиметаллических и других гидротермальных месторождениях рассматриваются геохимические особенности ртути, а также формы ее нахождения в первичных ореолах. Весьма интересной является заключительная глава, рассматриваемой работы, где автором приводятся рекомендации по использованию данных о распределении ртути для решения различных вопросов. Помимо традиционных рекомендаций по использованию первичных ореолов при поисках скрытых рудных тел и месторождений автор указывает на ряд вопросов, при решении которых ореолы ртути окажут существенную помощь. Этими вопросами, по мнению автора, являются: выявление и прослеживание разломов, установление возраста разломов по отношению к сульфидному оруденению, генезис месторождения.

По нашему мнению, автор уделяет недостаточное внимание связи первичных ореолов ртути с конкретными рудными телами, а также особенностям пространственной корреляции ореолов ртути и ее элементов-спутников (зональность в строении пер-

вичных ореолов, развитых вокруг отдельных рудных тел, и т. п.).

Описанию ореолов рассеяния ртути и других элементов посвящена также статья В. З. Фурсова «Ореолы рассеяния ртути и других элементов-спутников рудных месторождений Казахстана» (Бюллетень научно-технической информации МГИОН, 1962, № 1). В работе приводятся данные по распределению ртути и других элементов на ряде полиметаллических, медно-колчеданных и золоторудных месторождений Казахстана. Автор, в частности, отмечает, что максимальными размерами и интенсивностью обладают надрудные части ореолов ртути.

Ряд интересных вопросов генезиса первичных ореолов рассматривается Н. И. Сафроновым в работе «К теории первичных ореолов рассеяния» («Новое в методике и технике геологоразведочных работ», Ленинград, 1962 г.). Критический разбор этой работы дан Е. М. Янишевским («Советская геология», 1963, № 10).

Среди работ, опубликованных в 1962—1963 гг. наибольшее число посвящено вопросу *вторичных геохимических ореолов*.

В. В. Поликарпочкин в обобщающей работе «Геохимические поиски рудных месторождений по потокам рассеяния» («Советская Геология», 1962, № 4) подробно рассматривает преимущества и недостатки метода поисков рудных месторождений по потокам рассеяния химических элементов.

Сравнивая метод рассеяния со шлиховым, автор отмечает, что метод рассеяния позволяет выявить потоки, связанные с месторождениями, ценные минералы которых в шлихах не улавливаются (неустойчивые к выветриванию минералы и т. д.). Кроме того, как указывает автор, метод потоков рассеяния обладает большей глубинностью поисков. Значительный интерес представляют также изложенные в статье методические приемы изучения потоков рассеяния химических элементов.

А. П. Соловов в статье «Классификация ореолов рассеяния рудных месторождений» (сборник «Глубинные поиски рудных месторождений», Госгеолтехиздат, 1963) предлагает классификацию ореолов рудных месторождений. Под термином «литохимический ореол» автор понимает «прилегающую к месторождению зону горных пород, обогащенную ценными или сопутствующими элементами залежи». Среди литохимических ореолов А. П. Соловов по генетическому принципу выделяет первичные (гипогенные) и вторичные (гипергенные).

Среди вторичных ореолов автором выделяются и подробно характеризуются отдельные типы (их всего семь). Предложенная А. П. Солововым классификация вторичных ореолов составлена на основании обобщения опыта научных и производственных организаций и является наиболее полной из существующих. Она представляет большой интерес для специалистов, занимающихся геохимическими поисками месторождений полезных ископаемых.

В указанном сборнике помещена также статья А. Н. Еремеева «Принципы методики глубинных поисков погребенных месторождений», в которой рассматриваются основные положения методики поисков погребенных рудных месторождений применительно к степным районам СССР. Автором вводится понятие «представительный горизонт поисков», под которым подразумевается «наиболее приближенный к дневной поверхности горизонт максимального площадного и достаточно надежного развития вторичных ореолов рассеяния». Введение этого понятия имеет большое практическое значение, поскольку расположение представительного горизонта относительно дневной поверхности определяет методику трудоемкости проводимых геохимических поисков рудных месторождений по вторичным ореолам. Процесс глубинных поисков автор делит на ряд последовательных этапов, каждый из которых характеризуется соответствующим комплексом геохимических и геофизических работ.

В сборнике «Глубинные поиски рудных месторождений» (Госгеолтехиздат, 1963) проблемам геохимических поисков рудных месторождений по вторичным ореолам посвящены и другие работы.

В статье А. Н. Еремеева и др. «Опыт классификации и оценки глубинных радиоактивных аномалий» приводятся методика и конкретные примеры оценки глубинных радиоактивных аномалий, выявленных в одном из районов СССР.

В статье «Методика районирования площадей по категориям трудности опоискования» (авторы Л. Л. Прозорова, И. А. Туманова, Б. Н. Павлов) описывается пример литолого-стратиграфического расчленения перекрывающих отложений и коры выветривания по данным электропрофилирования и картировочного бурения.

Рассмотрению поисков полиметаллических и урано-молибденовых месторождений по погребенным вторичным ореолам посвящена статья А. С. Миляева и А. Н. Фокина «Погребенные вторичные ореолы рассеяния эндогенных месторождений».

Примеры предварительной оценки (разбраковки) глубинных радиоактивных аномалий рассмотрены в работе Г. С. Борисова «Предварительная оценка глубинных радиоактивных аномалий».

А. П. Соловов и Г. В. Мирошниченко в статье «Оценка геологических запасов в рудопроявлениях путем количественной интерпретации гамма-аномалий» излагают методику ориентировочного подсчета возможных (геологических) запасов металла в рудопроявлениях путем количественной интерпретации (подсчет продуктивности ореолов) гамма-аномалий, выявленных при глубинных поисках. Излагаемый авторами метод оценки запасов урана в рудопроявлениях является дальнейшим развитием метода оценки запасов металла по ореолам рассея-

ния элементов, предложенный ранее А. П. Солововым. Следует, однако, отметить, что для выяснения возможности количественной оценки запасов урана в рудопроявлениях по параметрам гамма-аномалий необходимы дальнейшие исследования. Есть основания полагать, что высокая миграционная способность урана в зоне окисления и обусловленные ею резкие изменения параметров ореолов рассеяния урана в зависимости от особенностей конкретной ландшафтно-геохимической обстановки значительно затруднят решение поставленной авторами задачи. Эти вопросы авторами, к сожалению, не рассматриваются.

М. А. Глазовская в статье «Ландшафтно-геохимическая карта как основа геохимических поисков по вторичным ореолам и потокам рассеяния» (Бюллетень научно-технической информации МГиОН, 1962, № 1) характеризует основные типы элементарных ландшафтов и излагает принципы составления ландшафтно-геохимической карты. Работа представляет большой методический интерес для специалистов, занимающихся поисками месторождений полезных ископаемых по вторичным литохимическим ореолам рассеяния.

В указанном выше номере помещены также и другие статьи.

А. И. Перельман в статье «Принципы геохимической систематики гипергенных процессов» приводит ряды миграций элементов и рассматривает сущность геохимических барьеров в гипергенных условиях. Автор убедительно показывает, что особенности миграции отдельных элементов и влияние различного рода геохимических барьеров на распределение элементов в гипергенных условиях должны быть учтены при расшифровке вторичных ореолов рассеяния.

В статье Д. В. Полферова «Геохимические поиски медно-никелевых сульфидных руд» описан пример использования первичных ореолов меди, никеля и других элементов для оценки потенциальной рудоносности гипербазитовых интрузий, а также приведены данные по использованию геохимических методов для оценки перспектив рудоносности площадей, перекрытых ледниками отложениями. Автором, в частности, установлено, что для обнаружения погребенных ледниками отложениями вторичных ореолов наиболее эффективными являются торфометаллометрия и гидрохимия. Статья представляет определенный методический интерес для специалистов, занимающихся геохимическими поисками месторождений полезных ископаемых в районах с аналогичными ландшафтно-геохимическими условиями.

М. Н. Афанасьев в статье «Опыт применения металлометрического метода и количественной оценки ореолов рассеяния в Кузнецком Алатау» описывает метод количественной оценки запасов месторождений по продуктивности вторичных ореолов рассеяния. В статье однако отсутствуют ссылки на работы А. П. Соловова, хотя предложение автора принципиально ничем

не отличается от способа количественной интерпретации вторичных ореолов рассеяния, предложенного А. П. Солововым.

В статье «К вопросу о поисковых возможностях металлометрической съемки в условиях Норильского района» (Тр. Института геологии Арктики, т. 121, 1962) И. Д. Волков описывает вторичные ореолы рассеяния ряда химических элементов, связанные со вскрытыми эрозией рудоносными интрузиями габбро-диабазов. Автором установлена эффективность применения металлометрии при мощности рыхлых отложений до 10 м. Интересны данные автора по установлению «представительной» фракции рыхлых отложений, анализ которой позволяет обнаруживать геохимические аномалии максимальной контрастности.

Новиков М. Ф. и Черняева А. М. в работе «Геохимические поиски в районе Гайского месторождения на Южном Урале» (Тр. Свердловского горного ин-та, вып. 42, 1963) рассматривают возможность использования геохимических методов поисков в условиях Гайского месторождения. Фактического материала в статье нет, и авторы ограничиваются лишь повторением давно известных истин. Некоторые из них: «металлометрическая съемка по рыхлым отложениям может с успехом применяться для выявления механических и солевых ореолов рассеяния», «механические ореолы в зависимости от рельефа могут быть смешены относительно контура рудного тела вниз по склонам и логам», «остаточные солевые ореолы рассеяния формируются в коре выветривания и в почвах, образующихся над ней непосредственно над рудными телами», «при проведении металлометрической съемки нужно иметь в виду возможность обнаружения аккумулятивных вторичных и солевых ореолов рассеяния. Они образуются за счет близкого залегания от поверхности грунтовых вод», «металлометрическая съемка по коренным породам может применяться для выявления первичных ореолов» и т. д. Одно непонятно — почему именно в условиях Гайского месторождения? Ведь все рассуждения авторов с таким же успехом применимы для любого другого рудного месторождения, независимо от района его расположения.

В том же сборнике помещена статья Д. Л. Поскотина «О применении металлометрических и биогеохимических методов при поисках медно-колчеданных месторождений на Среднем Урале». Статья написана по результатам опытных работ, проведенных автором на Арамильском медно-кобальтовом и Калугинском медно-колчеданном месторождениях. Автором выяснено, что в рыхлых отложениях с глубиной по мере приближения к коренным породам концентрации элементов-индикаторов возрастают. Это особенно характерно для меди (выщелачивание меди из верхних горизонтов). Автор отмечает, что первичные ореолы по размерам во много раз больше вторичных ореолов рассеяния (для меди в 2—9 раз, кобальта — в 4 раза, цинка — в 4—5 раз и т. д.). К сожалению, это утверждение

автор не подкрепляет фактическим материалом. В работе отсутствуют также данные о фоновых и минимально-аномальных концентрациях элементов-индикаторов, и поэтому непонятно, о каких размерах ореолов идет речь. Графики распределения элементов приведены в работе без соответствующих разрезов, и поэтому трудно судить о расположении профилей опробования относительно рудных тел и особенностей формирования ореолов вокруг рудных тел. Работа написана на низком методическом уровне, не содержит глубокого геохимического анализа полученных автором данных и едва ли окажет существенную помощь специалистам, занимающимся геохимическими поисками месторождений полезных ископаемых.

Описанию вторичных ореолов ртути посвящена статья «Некоторые особенности ореола рассеяния ртути в почвах Нагольного кряжа» (авторы А. Г. Дворников и др., «Геохимия», 1963, № 5). Значительный методический интерес представляют указания авторов на формы нахождения ртути во вторичных ореолах, установленные в результате применения фазового анализа проб на ртуть.

Из работ, посвященных биогеохимическому методу поисков рудных месторождений, следует отметить книгу «Биогеохимический метод поисков рудных месторождений» (автор Д. П. Малюга, Изд-во АН СССР, 1963), являющуюся ценной, сводкой в этой области. В книге излагаются основные принципы применения биогеохимического метода поисков рудных месторождений, которые иллюстрируются большим фактическим материалом.

В статье «Опыт применения биогеохимического метода при поисках урана в условиях пустыни» (авторы М. М. Болотова, Д. П. Малюга, У. И. Монсеенко, «Геохимия», 1963, № 4) описываются биогеохимические аномалии, связанные с урановой минерализацией. Сравнивая радиометрические аномалии с биогеохимическими, авторы приходят к выводу о больших размерах последних. Однако в работе уделено недостаточное внимание методике определения фоновых концентраций и выделения аномальных полей. Поэтому трудно судить о достоверности выделенных авторами границ аномалий как радиометрических, так и биогеохимических.

Д. Л. Поскотин и М. В. Любимова описывают биогеохимические аномалии, связанные с рудными телами медно-колчеданного состава, залегающими на глубине 30 м («Применение биогеохимических методов при поисках медно-колчеданных месторождений», «Геохимия», 1963, № 6).

Б. Ф. Мицкевич в статье «Опыт применения биогеохимического метода поисков на Украине» (буллетень Научно-технической информации МГиОН, 1962, № 1) описывает биогеохимические аномалии, связанные с кассiterитовыми россыпями.

В этом же номере опубликована статья А. А. Веселова «Железо в растениях как элемент-индикатор медно-колчеданного оруденения». В результате проведенной автором на одном из медно-колчеданных месторождений Среднего Урала биогеохимической съемки были выявлены отчетливые биогеохимические аномалии по железу. Содержание железа в золе растений, произрастающих над рудной залежью, достигает 4% при фоне 0,09—0,5%. К сожалению, автор не приводит данных о содержании в золе растений других элементов-индикаторов и, в частности, основного из них — меди. В связи с этим не представляется возможным сопоставить поведение элементов-индикаторов и выделить наиболее ценные из них.

В статье Ан де Грина «Сезонные колебания в содержании меди в некоторых водотоках Центрального Чили» приводятся данные о закономерном изменении концентрации меди в водах изученных водотоков в зависимости от времени года. Пробы вод и донных осадков рек отбирались через каждый месяц. В результате было отмечено, что максимальные концентрации в водах устанавливаются весной благодаря возросшей эрозионной деятельности реки, а также летом, когда дебит воды резко падает. (Ann de Grup. „Seasonal variations in copper content in some streams of Central Chile“. — Economic Geology, 1962, № 7).

В 1963 г. Госгеолтехиздатом была выпущена книга Г. Н. Засухина и Л. Н. Логиновой «Опыт применения геохимических поисков колчеданных месторождений на Южном Урале», являющаяся ценным обобщением опыта геохимических партий Башкирского территориального геологического управления по применению геохимических методов поисков медно-колчеданных месторождений. В работе подробно рассмотрены особенности использования (при поисках медно-колчеданных месторождений в условиях Южного Урала) литохимических (по первичным и вторичным ореолам рассеяния), биогеохимических и гидрохимических методов, а также даны достаточно обоснованные рекомендации по рациональному комплексированию геохимических методов в условиях Южного Урала. В этом отношении работа представляет значительный интерес для участников геологических партий и экспедиций, занимающихся геохимическими поисками месторождений полезных ископаемых.

Однако в работе уделено недостаточное внимание первичным геохимическим ореолам, являющимся основой для применения геохимических методов. Авторы приводят только один разрез через медно-колчеданное рудное тело и окаймляющие его первичные ореолы, выявленные в результате опробования керна трех скважин.

Значительная часть работы посвящена рассмотрению методики изучения различных типов геохимических аномалий. Авторы дают ряд полезных рекомендаций по обработке результатов геохимического опробования и интерпретации выявленных

аномалий. Однако не все рекомендации авторов являются достаточно обоснованными. Это относится прежде всего к методике опробования и обработки геохимических проб. Для изучения коренных пород автором отбирались геохимические пробы весом в 30 г (один кусочек с опробуемого интервала). Эта методика значительно отличается от принятых (см. выше работу Н. Н. Сочеванова) — пробы представлена одним кусочком и вес его значительно меньше. Авторам следовало бы подтвердить представительность предлагаемого метода опробования фактическими данными путем сравнения предлагаемого метода с другими — более представительными, а не ограничиваться фразой, что «характер кривых содержаний металлов при отборе одной и десяти проб (имеется в виду «пунктирная борозда». — С. Г.) получается в общем аналогичный, поэтому целесообразно применять более простую методику». Без фактических данных трудно судить, насколько эти кривые аналогичны.

Едва ли следует внедрять в практику геохимических исследований принятую авторами методику обработки геохимических проб коренных пород. Эта методика заключается в следующем: пробы после дробления просеиваются через сито 0,1 мм; фракция — 1+0,1 выбрасывается, а фракция — 0,1 отдается на анализ. Как видно, эта схема принципиально отличается от ранее известных, и поэтому авторам следовало бы изложить результаты сравнения этой схемы с другими, более представительными. Без этого утверждение авторов о том, что «сравнение результатов спектрального анализа полностью истертоей пробы и фракции — 0,1 мм... показало, что они, в общем, являются идентичными... имеющиеся расхождения не являются существенными», является неубедительным. Как показывают наши данные, при дроблении происходит избирательное обогащение мелкой фракции большинством рудных элементов, причем степень этого обогащения в значительной степени зависит от форм нахождения элементов в материале пробы и различна для разных элементов. Это, в свою очередь, означает, что зона окисления внесет свои существенные корректиры в получаемые результаты, которые практически невозможно учесть при интерпретации выявленных геохимических аномалий.

Издательство Московского университета в 1963 г. выпустило в свет книгу А. А. Саукова «Геохимические методы поисков месторождений полезных ископаемых» (учебное пособие для геологических факультетов университетов).

В 1962 г. в США издана сводка Хокса и Вебба по геохимическим методам поисков рудных месторождений (Hawkes H. E., Webb G. S. „Geochemistry in mineral exploration.“ — Harper & Row, New York, 1962). Книга состоит из 18 разделов и приложения «Геохимическая характеристика элементов». Библиография насчитывает более 400 работ. В указанной сводке освещены вопросы выветривания горных пород, почвообразования,

формирования различных типов геохимических аномалий и т. п. Книга не содержит принципиально нового материала по сравнению с опубликованными ранее работами. По нашему мнению, в книге неоправданно мало внимания уделено методике изучения геохимических аномалий (опробование, выделение и оконтуривание аномалий и т. п.). При обработке данных геохимических исследований авторами не достаточно привлекались математические методы.

А. А. Беус

(Геолого-геохимический
трест)

ПРИНЦИПЫ ГЕОХИМИЧЕСКОЙ ПРОГНОЗНОЙ ОЦЕНКИ ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ РУДНОСТИ МАГМАТИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ

О возможности использования особенностей химического состава магматических пород для оценки их потенциальнойрудности.

Связь рудной минерализации различных типов с магматическими породами определенного состава была установлена геологами очень давно. То, что месторождения олова, например, распространены в районах развития гранитоидных комплексов, а хром и платина тесно связаны с ультрабазитами и т. д., не только известно уже многим поколениям геологов, но и повсеместно используется при планировании и проведении поисковых работ на те или иные полезные ископаемые.

С геологической точки зрения подобная связь теоретически проанализирована в трудах В. И. Вернадского и А. Е. Ферсмана, впервые заложивших научные основы использования особенностей химического состава горных пород для оценки их возможной рудности. Одной из главных предпосылок, вытекающих из представлений этих двух классиков геохимии, является, в частности, наличие специфических геохимических особенностей у магматических, метаморфических или осадочных комплексов, с которыми генетически или парагенетически связано образование концентраций тех или иных химических элементов. Наличие этих особенностей определяет принципиальную возможность различия по характерным ассоциациям химических элементов, а также по закономерностям их распределения в породах потенциально рудносных и безрудных геологических комплексов.

Однако нельзя не отметить, что критерии, характеризующие специфику химического состава рудносных комплексов (по сравнению с безрудными), до настоящего времени в большинстве случаев остаются весьма общими, что сильно затрудняет, а часто и полностью исключает возможность их практического

использования. Конкретные количественные данные имеются лишь для весьма ограниченного числа рудных элементов. При этом, как правило, они получены в процессе проведения ограниченных по масштабу исследований и не могут претендовать на систематичность. Даже для такого элемента, как олово, которое благодаря работам В. Л. Барсукова и А. П. Павленко (1956), С. Ф. Лугова (1958, 1959) и других исследователей изучено детальнее, чем все прочие элементы, не имеется математически обоснованных критериев, позволяющих по особенностям химического состава выделять с определенной степенью вероятности оловоносные комплексы гранитоидов.

В то же время фактические данные, имеющиеся по рассматриваемому вопросу, убедительно подтверждают возможность выявления и обоснования конкретных геохимических признаков, которые могут объективно характеризовать естественную связь, существующую между химическим составом магматических пород и типом связанной с ними рудной минерализации. Связь эта может быть генетической, если исследуемые породы по отношению к рудной минерализации являются материнскими, или парагенетической, если магматические породы и рудные месторождения обязаны своим происхождением общему источнику.

Таким образом, в настоящее время решение проблемы связи особенностей химического состава магматических пород с их потенциальной рудоносностью в значительной мере сводится к сбору и тщательному анализу специального геохимического материала, характеризующего особенности распределения в рудоносных и безрудных типах магматических комплексов ряда химических элементов, которые могут быть использованы в качестве индикаторов возможного появления промышленно-интересных скоплений определенных типов руд.

Теоретический анализ этой проблемы в связи со слабой разработанностью многих главных вопросов геохимии процессов рудообразования, в настоящее время может быть дан лишь в весьма общей форме. Однако и такой общий анализ свидетельствует о значительных перспективах рассматриваемого направления исследований.

Как известно, образование рудных концентраций, связанных со становлением того или иного магматического комплекса, определяется сложным комплексом геохимических и геологических факторов. Первые обуславливают распределение химических элементов, слагающих руды в первичном магматическом субстрате, специфику их отделения от магматического очага в магматическую или послемагматическую стадию его развития, а также особенности переносаrudосоставляющих элементов и характер химических реакций, ведущих к их концентрации в рудах. Вторые контролируют отделение и перемещение рудоносных расплавов и растворов, создавая благоприятные

или неблагоприятные условия для образования промышленно-интересных скоплений рудных минералов. При этом нетрудно доказать, что только благоприятное сочетание геохимических и геологических факторов предопределяет образование промышленного месторождения полезного ископаемого.

Не останавливаясь на геологических факторах, определяющих формирование рудных месторождений, мы постараемся кратко рассмотреть возможные критерии, позволяющие по характеру распределения некоторых химических элементов в породах судить о наличии в процессе становления конкретного магматического комплекса благоприятных геохимических факторов, которые могли способствовать образованию рудных концентраций. При этом очень важно, чтобы критерии, которые могут быть выбраны нами для решения поставленных задач, в минимальной степени зависели от существующих гипотез, по-разному трактующих происхождение рудных месторождений.

Попытаемся проанализировать с этой точки зрения две наиболее распространенные гипотезы, рассматривающих способ отделения рудного вещества от первичного магматического субстрата, не касаясь дискуссии, которая возникает вокруг этой интересной проблемы (Беус, 1963; Беус, Соболев, 1964; Барсуков, 1964).

1. Рудное вещество отделяется от магматического субстрата в магматическую стадию в составе газовой фазы, гидротермальных растворов или путем ликвации.

2. Рудное вещество отделяется в послемагматическую стадию формирования магматического комплекса в результате мобилизации первоначально рассеянных рудных элементов послемагматическими растворами.

Как в первом, так и во втором случаях наиболее важное значение имеет решение вопроса о степени обогащения рудными элементами (по сравнению с кларком) продуктов кристаллизации магматических расплавов, послуживших источниками образования рудных месторождений.

Проблема эта при рассмотрении с общих позиций распадается на две части: 1) является ли повышенное содержание микроэлемента в расплаве (к числу последних относятся все рудные элементы) благоприятным фактором для появления растворов (или иных отщеплений), относительно обогащенных этим элементом, и 2) как отразится на составе продуктов кристаллизации обогащение расплава или определенных его порций тем или иным микроэлементом.

Ответ на обе части поставленного вопроса может быть дан с учетом элементарных термодинамических принципов, которые позволяют качественно и количественно оценивать поведение микроэлемента при изменении его концентрации в одной из фаз равновесной гетерогенной системы (Prigogine, Defay, 1954). Рассматривая с этой точки зрения поведение элементов приме-

сей в процессе разделения фаз, И. Д. Рябчиков (1963) вывел ряд уравнений, описывающих поведение элементов-примесей в процессе кристаллизации по фракционному пути без выделения или с выделением второй флюидной фазы (жидкой или газообразной). Из уравнений следует прямо пропорциональная зависимость между концентрацией микроэлемента (рудного элемента) в расплаве (до начала кристаллизации последнего) и его концентрацией во второй флюидной (газообразной или жидкой) фазе, отделяющейся от магмы в процессе фракционной дистилляции или ликвации.

Точно такая же прямая зависимость имеет место между концентрацией микроэлемента в расплаве и его средней концентрацией в смеси кристаллических фаз, выпадающих из расплава в данную стадию.

Таким образом, с общетеоретических позиций мы не только можем считать потенциально рудоносной магму, несущую повышенные концентрации рудных элементов, но и должны также в продуктах кристаллизации этой магмы ожидать более высокие содержания интересующих нас рудных микроэлементов, чем в продуктах кристаллизации расплавов, не отличавшихся их повышенной концентрацией. Учитывая, что в процессе фракционной кристаллизации наиболее высокие концентрации микроэлементов, свойства которых более или менее резко отличаются от свойств петрогенных элементов, будут появляться в самых поздних (остаточных) порциях расплава, мы должны ожидать максимальных содержаний этих микроэлементов (конечно, с учетом кристаллохимических факторов) в минералах, образованных в заключительную стадию кристаллизации магматической породы. С этой точки зрения особого внимания заслуживают эпимагматические минералы, легко принимающие в свою кристаллическую решетку изоморфную примесь различных элементов (например, слюды).

Таким образом, рассмотрение с общих позиций гипотезы, объясняющей образование рудоносных растворов (или иных рудоносных отщеплений) при кристаллизации магматических расплавов процессами фракционной дистилляции или ликвации, позволяет сделать вывод, что породы, образовавшиеся из этих рудоносных расплавов, должны отличаться сравнительно повышенными содержаниями соответствующих рудных элементов, если не всю массу породы в целом, то хотя бы в отдельных слагающих ее минералах. С этой точки зрения особенности распределения рудного элемента в породе в общем случае, по-видимому, могут служить индикатором потенциальной рудоносности конкретного магматического комплекса. Большое значение, естественно, должно при этом придаваться парагенетическим ассоциациям микроэлементов, в частности, особенностям распределения ряда элементов-спутников, активно участвующих в процессах рудообразования. С другой стороны, существенный

интерес часто представляет изучение явлений перераспределения рудных элементов и их спутников в стадию послемагматического изменения интрузивных и эфузивных пород.

Обращаясь в этой связи к гипотезе, связывающей формирование рудоносных растворов с послемагматической мобилизацией рудных элементов, первоначально рассеянных в магматических породах, следует отметить, что с рассматриваемой точки зрения наличие относительно повышенных концентраций рудных элементов в магматической породе также является весьма благоприятным признаком потенциальной рудоносности рассматриваемого магматического комплекса. Рассмотрим это положение несколько подробнее.

Практика изучения особенностей распределения элементов в интрузивных породах, в частности в гранитоидах, свидетельствует о возрастании неравномерности распределения ряда микроэлементов в фациях пород, подвергшихся воздействию процессов высокотемпературного послемагматического изменения. В таких породах наряду с разновидностями, отличающимися существенно пониженными содержаниями некоторых рудных элементов по сравнению со средними значениями, наблюдаются фации, характеризующиеся высоким содержанием тех же элементов, или же послемагматические концентрации этих элементов в зонах трещиноватости материнских или вмещающих пород. Наиболее детально подобные явления изучены для редких элементов — бериллия, тантала, ниobia. Аналогичные примеры известны также для олова, молибдена и ряда других микроэлементов магматических пород.

Явления выноса и переотложения рудных элементов в процессе послемагматического изменения изверженных пород в результате деятельности надkritических и гидротермальных растворов послужили основанием для так называемой гипотезы мобилизации рудных элементов, объясняющей с этих позиций образование ряда послемагматических рудных месторождений.

Роль мобилизации рудных элементов в образовании месторождений подтверждена для таких элементов, как олово (Барсуков, 1957), литий (Беус, 1961), ниобий и tantal (Беус, Ситник, 1961), бериллий (Беус, 1963), молибден (Студеникова, 1963). Так, например, широкое развитие явлений послемагматического замещения биотита мусковитом в фациях и фазах гранитоидов, с которыми генетически связаны месторождения лития, олова, тантала, сопровождается выносом этих элементов из мусковитизированных пород в значительных масштабах.

Для лития вынос при мусковитизации биотитовых гранитов, обогащенных этим элементом, измеряется сотнями граммов на кубический метр гранита (Беус, 1961).

В качестве примера ниже приведены данные о выносе лития при мусковитизации биотитовых гранитов (Забайкалье):

Гранит биотитовый	0,012
Биотит из этого гранита	0,090—0,124
Тот же гранит мусковитизированный	0,002—0,004
Мусковит из этого гранита	0,023

Таким образом, имеющиеся в настоящее время данные о распределении лития в генетически связанных сериях гранитоидов, включающих мусковитизированные граниты, позволяют считать мусковитизацию важным фактором, способствующим обогащению литием постмагматических растворов.

Судя по данным В. Л. Барсукова (1957), в процессе мусковитизации биотитовых гранитов, характеризующихся повышенным содержанием олова в биотите, из каждого кубического метра измененного гранита растворами выносится до 20 г олова.

Вынос тантала и ниobia из биотита при его замещении мусковитом или литиевыми слюдами, сопровождающийся появлением собственных минералов ниobia и тантала, наблюдается в кислых интрузивных комплексах, с которыми связаны метасоматически измененные фации гранитоидов (апограниты), содержащие промышленные концентрации колумбо-танталита и микролита (Беус, Ситнин, 1961). Количественно этот вынос оценивается первыми десятками $\text{г}/\text{м}^3$ для тантала и доходит до 100 $\text{г}/\text{м}^3$ — для ниobia.

Явления выноса акцессорных элементов из гранитоидов имеют место также при развитии микроклинизации, т. е. метасоматического замещения плагиоклаза гранитов калиевым полевым шпатом. Как известно, ранняя микроклинизация в гранитоидах имеет региональное развитие, что свидетельствует о весьма важной роли этого процесса для формирования постмагматических растворов, связанных с гранитами.

Отмечено, что в процессе микроклинизации гранитов переходят в раствор и частично выносятся из породы бериллий, вольфрам, редкие земли и некоторые другие элементы. В случае бериллия об этом можно судить потому, что микроклин, замещающий плагиоклаз, по сравнению с последним, как правило, содержит в 4—30 раз меньше бериллия. Так, среднее содержание Be в 20 образцах метасоматических порфиробластов микроклина, отобранных из различных биотитовых и биотит-мусковитовых гранитов, оказалось равным 1 $\text{г}/\text{т}$ при колебаниях от менее 1 $\text{г}/\text{т}$ до 4 $\text{г}/\text{т}$; в плагиоклазе из тех же гранитов среднее содержание бериллия составляет 18 $\text{г}/\text{т}$ при колебаниях от 10 до 35 $\text{г}/\text{т}$. Подсчет баланса бериллия в различных типах гранитоидов Забайкалья показывает, что в процессе микроклинизации гранитов из каждого кубического метра породы выносится от 7 до 12 г бериллия.

Примеры, иллюстрирующие вынос вольфрама и молибдена из полевых шпатов гранитов при их метасоматическом изменении, изучены З. В. Студениковой (1963) на примере гранитоид-

дов Кавказа. Явления выноса здесь четко сопровождаются переотложением вынесенных элементов в виде собственных минералов вольфрама и молибдена.

Характерным примером мобилизации редкоземельных элементов, связанной с развитием микроклинизации, может служить гранитный массив (Юго-Восточная Азия), в котором концентрации редкоземельных тантало-ниобатов приурочены к участкам микроклинизации плагиоклазовых гранитов. Последние характеризуются присутствием изоморфной примеси редких земель в плагиоклазе. Ниобий в плагиоклазовых гранитах также присутствует в виде изоморфной примеси в ильмените, который в микроклинизированных частях массива почти полностью исчезает.

Следует отметить, что явления выноса из магматических пород, сопровождающиеся последующей мобилизацией, для таких рудных элементов, как свинец, цинк, медь и некоторые другие, не изучены. Однако, учитывая, что от 30 до 80% этих элементов присутствует в породах в виде легкорастворимой примеси, способной легко мигрировать даже в низкотемпературных растворах, возможность их выноса и последующего переотложения в процессе промыва различных магматических пород восходящими потоками растворов представляется вполне реальной.

Заканчивая краткое рассмотрение фактических данных, послуживших основой для гипотезы постмагматической мобилизации рудных элементов, необходимо подчеркнуть особое значение этой гипотезы для развития региональных геохимических исследований рассматриваемого направления. Изучение характера распределения и перераспределения химических элементов-индикаторов рудоносности в пределах метасоматически измененных фаз и фаций интрузивных комплексов в ряде случаев позволяет сделать весьма интересные выводы, которые могут быть успешно использованы для оценки потенциальных перспектив изученного комплекса.

Таким образом, изложенный выше материал позволяет сделать вывод, что для рудных месторождений, генетическая или парагенетическая связь которых с магматическими породами является доказанной, характер распределения рудных элементов и их спутников в магматических породах может служить критерием для оценки их потенциальной рудоносности вне зависимости от способа формирования рудоносных растворов.

Формы нахождения химических элементов в магматических горных породах. Для понимания особенностей распределения химического элемента в земной коре так же, как в породах какого-либо региона или отдельного массива, совершенно недостаточно иметь данные о среднем содержании интересующего нас элемента в рассматриваемой геологической среде.

При решении вопроса о геохимической общности или различии пород в связи с разработкой ряда генетических проблем, а также при использовании особенностей распределения химических элементов в породах для практических целей возникает необходимость в получении дополнительных статистических и собственно геохимических данных, характеризующих распределение данного элемента.

В частности, решение вопроса о геохимических особенностях распределения элемента в породах невозможно без выявления форм его нахождения. В магматических породах обычно различают три главные формы нахождения элементов:

- 1) в качестве составной части химической формулы минералов;
- 2) в виде изоморфной примеси в поронообразующих, второстепенных и акцессорных минералах;
- 3) в составе газово-жидких включений в минералах.

В ряде случаев выделяют также растворимую, или подвижную форму нахождения элементов в породах и минералах. Ниже будет показано, что понятие это, весьма полезное само по себе, не имеет строгого геохимического смысла, поскольку растворимая форма существования элементов в породах может происходить как за счет присутствия растворимых минералов, так и за счет водных (во многих случаях концентрированных) растворов, находящихся в газово-жидких включениях в минералах, а также в капиллярных трещинах в породах.

Элементы, присутствующие в горных породах в качестве составной части химической формулы минералов. Рассматриваемая группа охватывает, в первую очередь, петрогенные элементы, слагающие основную массу интрузивных пород (Si, Al, K, Na, Ca, Mg и др.).

Из второстепенных элементов, значительная часть которых в породах сконцентрирована в виде собственных минералов, следует указать на следующие:

- | | |
|----------|--|
| титан | ильменит и сфен в гранитах, сфен и сложные титаносиликаты — в щелочных породах |
| цирконий | циркон в гранитах, сложные цирконосиликаты — в щелочных породах |
| фосфор | апатит, монацит, ксенотит в гранитах, апатит — в других группах пород |
| серы | сульфиды в различных группах пород |
| бор | турмалин в гранитах |

Многие акцессорные элементы, присутствующие в породах в качестве изоморфной примеси в различных минералах, в ряде случаев также образуют собственные минералы, которые в некоторых разновидностях магматических пород могут концентрировать основную массу элемента:

- | | |
|----------|---|
| литий | литиевые слюды, амблигонит, сподумен (метасоматически измененные граниты) |
| бериллий | берилл, берtrandит, хризоберилл (метасоматически измененные граниты) |

фтор	— флюорит, топаз (граниты), виллонит (щелочные породы)
хром	— хромит, шпинель (основные и ультраосновные породы)
марганец	— окислы (в различных породах)
никель	
меди	
цинк	
свинец	— сульфиды (в различных породах)
мышьяк	— арсенопирит (в различных породах)
молибден	— молибденит (в кислых и щелочных породах)
олово	— касситерит (в гранитах)
редкие земли	— монацит, ортит, ксенотит, редкоземельные tantalо-ниобаты (в гранитоидах), лопарит, сложные силикаты редких земель (щелочные породы)
ниобий	
тантал	
торий	— колумбит-танталит, пирохлор-микролит, редкоземельные tantalо-ниобаты (в метасоматически измененных гранитах), лопарит, сложные силикаты (в щелочных породах)
уран	— монацит, торит (в гранитах)
	— окислы, фосфаты и др. (в гранитах)

Изоморфная форма нахождения элементов в горных породах. Значительное число химических элементов находится в горных породах исключительно в виде изоморфной примеси в различных минералах (Rb, Sc, Hf, Ra, Re, Cd, Ga, Jn, Tl, Ge, Sb, Bi, Se, Te многие TR и др.). Для других изоморфная форма нахождения является резко преобладающей (Li, Cs, Be, Sr, Ba, Y, V, Nb, Ta, Mo, W, Mn, Zn, Pb и др.). Таким образом, изучение изоморфной формы нахождения элементов в различных минералах является одним из наиболее важных путей в исследовании закономерностей распределения химических элементов в горных породах. При этом в процессе исследования выясняется соотношение части элемента, сконцентрированной в его собственных минералах, и части, рассеянной в виде изоморфной примеси в поронообразующих и второстепенных минералах, слагающих различные фазы и фации изучаемого комплекса пород. Поскольку явления выноса и переотложения элементов-примесей в процессах перекристаллизации и послемагматического изменения первично-магматических пород распространены широко, решение поставленных вопросов имеет большое значение не только для характеристики геохимической истории элементов, но и для уточнения критериев, используемых при оценке геохимической специализации и потенциальной рудоносности исследуемого комплекса.

Изучение изоморфной формы нахождения элементов в горных породах предполагает выделение из пород мономинеральных фракций и их анализ на интересующие исследователя химические элементы тем или иным количественным методом.

На основании данных количественного петрографического исследования и результатов анализа мономинеральных фракций составляются так называемые балансы распределения элементов в породе. Подобные балансы, являясь важной состав-

Таблица 2

Распределение бериллия в гранитах Забайкалья
(по Н. Е. Залашковой)

Минерал	Содержание минерала, %	Содержание Be в минералах, %	Количество Be в породе, приходящееся на минерал, %
<i>Порфировидный биотитовый гранодиорит</i>			
Кварц	18,7	не обнаружен	—
Микроклин	54,5	0,0003	13
Плагиоклаз	20,8	0,0015	80
Биотит	5,8	0,0003	7
Содержание в породе:			
по пересчету	0,00037		
по анализу	0,00041		
<i>Порфировидный биотитовый гранит</i>			
Кварц	28,4	не обнаружен	—
Микроклин	33,6	0,0001	6
Плагиоклаз	26,0	0,0020	90
Биотит	7,0	0,0003	4
Содержание в породе:			
по пересчету	0,00059		
по анализу	0,00062		

Таблица 3

Распределение циркония в гранитах Гарца
(по Дегенхарду)

Минерал	Содержание минерала, %	Содержание Zr в минералах, %	Количество Zr в породе, приходящееся на минерал, %
Полевые шпаты (20 % олигоклаза и 45 % опоклаза)	65	0,0035	15,5
Биотит (с включениями циркона)	5	0,0900	30
Циркон	Не определено	Не определено	Около 48,0
Содержание в породе:			
по пересчету	0,015		
по анализу	0,015		

ной частью специальных геохимических исследований, необходимы также при изучении особенностей распределения полезных компонентов в некоторых типах руд сложного состава. Примеры балансов распределения ряда элементов-примесей в гранитоидах приведены в таблицах с 1 по 9.

Таблица 1

Распределение лития и рубидия в гранитах Восточного Забайкалья
(по Н. Е. Залашковой, А. А. Беус, и Э. А. Ситину)

Минерал	Содержание минерала в породе, %	Содержание в минерале, %		Количество, приходящееся на минерал, %	
		Li	Rb	Li	Rb
<i>Биотитовый порфировидный гранит</i>					
Кварц	28,4	0,001	0,002	7,0	3
Микроклин	38,6	0,002	0,038	17	60
Плагиоклаз	26,0	0,001	н/о	7,0	—
Биотит	7	0,037	0,120	70,0	37
Содержание в породе:					
по пересчету	0,004	0,023			
по анализу	0,006	0,019			
<i>Мелкозернистый мусковито-биотитовый гранит</i>					
Кварц	31	0,002	н/о	6	—
Полевые шпаты	62	0,003	0,035	16	76
Биотит	3	0,212	0,158	55	11
Мусковит	4	0,066	0,097	23	13
Содержание в породе:					
по пересчету	0,011	0,028			
по анализу	0,009	0,030			
<i>Литионит-амазонит-альбитовый апогранит</i>					
Кварц	20	—	—	—	—
Амазонит	21	0,002	0,868	1	82
Альбит	56	0,004	0,025	5	6
Криофиллит	2,8	1,450	1,050	94	12
Топаз	0,2	—	—	—	—
Содержание в породе:					
по пересчету	0,043	0,22			
по анализу	0,040	0,18			

При использовании изоморфной примеси некоторых элементов в породообразующих, второстепенных и акцессорных минералах горных пород в качестве индикационного признака для оценки их потенциальной рудоносности различают минералы-концентраторы этих элементов, а также минералы-носители,

Таблица 4

Распределение ниобия и тантала в гранитоидах

Минерал	Содержание минерала, %	Содержание в минерале, %		Количество в породе, приходящееся на минерал, %		
		Nb	Ta	Nb	Ta	
<i>Порфировидный биотитовый гранодиорит, Калба</i>						
(Знаменский и др., 1957)						
Биотит	13	0,0096	0,00076	60,0	50,0	
Ильменит	0,3	0,0860	0,0130	12,5	20,0	
Циркон	0,26	0,007	0,0110	—	15,0	
Содержание в породе		0,0021	0,0002			
<i>Порфировидный биотитовый гранит, Калба</i>						
(Знаменский и др., 1957)						
Биотит	8	0,0130	0,0018	68,0	65,5	
Ильменит	0,17	0,12	0,021	14,0	16,5	
Содержание в породе		0,0015	0,00022			
<i>Литионит-амазонит-альбитовый апогранит, Забайкалье</i>						
(Беус, Ситник и др., 1962)						
Криофиллит	1,7	0,017	2,0			
Колумбит	0,010	57,29	37,7			
Пирохлор-микролит . . .	0,025	30,91	51,0			
Касситерит	0,027	4,9	8,6			
Циртолит	0,0062	2,19	0,7			
Содержание в породе:						
по пересчету		0,015				
по анализу		0,014				

Таблица 5

Распределение редких земель в кировоградском граните Украина
(Гаврилова, Туранская, 1958)

Минерал	Содержание минерала в породе, %	Содержание TR в минерале, %	Количество TR породы, приходящееся на данный минерал, %
Полевые шпаты	94,77	0,01	29,23
Кварц	4,82		
Биотит		0,06	8,92
Хлорит	0,57	0,06	0,62
Гранат	0,80	0,03	0,62
Апатит	0,13	0,50	2,15
Монацит	0,038	50,00	58,46
Содержание в породе		0,037	

Таблица 6

Распределение молибдена в гранитоидах

Минерал	Содержание минерала в породе, %	Содержание Mo в минерале, %	Количество Mo породы, приходящееся на минерал, %
<i>Кварцевый монцонит, США (по Таусону, 1961)</i>			
Кварц	Не определено	0,00001	1
Плагиоклаз	35	0,00025	59
Микроклин	35	0,00004	9
Биотит	7	0,00031	15
Содержание в породе:			
по пересчету		0,00012	
по анализу		0,00015	
<i>Гранодиорит, Кавказ (по Таусону, 1961)</i>			
Кварц	18	0,00008	5
Полевые шпаты	70	0,00027	63
Биотит	6	0,00046	9
Авгит	2	0,00025	2
Магнетит	3	0,0011	13
Содержание в породе:			
по пересчету		0,00028	
по анализу		0,0003	

Таблица 7

Распределение свинца в гранитоидах

Минерал	Содержание минерала в породе, %	Содержание Pb в минерале, %	Количество Pb породы, приходящееся на минерал, %
<i>Бесслюдяной гранит, США (по Таусону, 1961)</i>			
Кварц	24,00	0,00055	16,0
Микроклин-пертит	52,00	0,00095	53,0
Плагиоклаз	20,00	0,00038	8,5
Магнетит	0,40	0,00014	—
Сфен	0,40	0,0240	11,0
Циркон	0,04	0,0461	2,0
Содержание в породе:			
по пересчету		0,00082	
по анализу		0,00093	

Продолжение табл. 7

Минерал	Содержание минерала в породе, %	Содержание Pb в минерале, %	Количество Pb в породе, приходящееся на минерал, %
<i>Кварцевый диорит, Вост. Забайкалье (Рабинович, Баскова, 1959)</i>			
Кварц	20,0	0,0004	5,6
Полевые шпаты	65,0	0,0015	69,3
Биотит	7,0	0,0012	6,0
Роговая обманка	7,0	0,0008	4,0
Циркон	0,1	0,0250	1,8
Содержание в породе:			
по пересчету		0,0012	
по анализу		0,0014	
<i>Биотитовый гранит, Киргизия (по Таусону, 1961)</i>			
Кварц	30	0,0002	3,0
Полевые шпаты	65	0,0028	83,0
Биотит	3,6	0,0014	2,3
Роговая обманка	1,0	0,0008	0,5
Магнетит	0,4	0,0006	—
Содержание в породе:			
по пересчету		0,0019	
по анализу		0,0022	

Таблица 8

Распределение цинка в гранитоидах
Сусамырского батолита, Киргизия
(по Таусону, 1961)

Минерал	Содержание минерала, %	Содержание Zn в минерале, %	Количество Zn в породе, приходящееся на минерал, %
<i>Биотитовый гранит</i>			
Кварц	30,0	0,0011	5,1
Полевые шпаты	65,0	0,0012	12,6
Биотит	3,6	0,0740	42,9
Роговая обманка	1,0	0,071	11,5
Магнетит	0,4	0,019	1,3
Содержание в породе:			
по пересчету		0,0046	
по анализу		0,0062	
<i>Неравномернозернистый гранит</i>			
Кварц	35,3	0,0007	6,0
Полевые шпаты	59,5	0,0010	15,0
Биотит	3,7	0,087	80,5
Магнетит	0,7	0,100	1,7
Содержание в породе:			
по пересчету		0,0041	
по анализу		0,0040	

Таблица 9

Распределение урана в гранитоидах

Минералы	Содержание минерала, %	Содержание U в минерале, %	Количество U в породе, приходящееся на минерал, %
<i>Лейкократовый гранит, Киргизия (по Таусону, 1961)</i>			
Кварц	33,7	0,0001	8,1
Полевые шпаты	63,8	0,00005	8,1
Биотит	2,8	0,0025	16,7
Магнетит	0,30	0,0010	0,7
Циркон	0,028	0,25	16,6
Сфен	0,14	0,02	6,7
Ортит	0,033	0,41	32,4
Апатит	0,005	0,24	2,8

которые заключают основную массу элемента, присутствующего в породе, хотя часто и не являются его концентраторами (Таусон, 1961). Так, например, биотит является концентратором, а также носителем основной массы лития в кислых горных породах этот же минерал является в гранитоидах и концентратором рубидия. Однако носителем основной массы рубидия в гранитах служит калиевый полевой шпат.

Ниже перечислены минералы-концентраторы и минералы-носители главных рудных элементов в интрузивных породах, которые целесообразно использовать при изучении геохимической специализации пород (см. табл. 1-9).

- Литий — Главные минералы-концентраторы и носители лития — слюды, из которых при определении специализации интрузивных комплексов наиболее интересен биотит. В основных породах концентратором лития являются роговые обманки
- Бериллий — Носителем основной массы бериллия в интрузивных породах являются плагиоклазы. Концентратор бериллия — мусковит
- Фтор — При отсутствии собственных минералов концентратором фтора в породах являются слюды
- Хром — Концентраторами и носителями хрома в ультрабазитах и основных породах в отсутствие хромита являются пироксены и магнетит
- Никель и — Концентраторами и носителями этой пары элементов в ультрабазитах и основных породах служат магниевые пироксены и оливин, в средних и кислых породах — биотит
- Медь — Концентраторами меди в интрузивных породах являются пироксены и амфиболы, а также биотит
- Цинк — Концентратор и носитель цинка в средних и кислых породах — биотит
- Рубидий — Концентратор рубидия в средних и кислых интрузивных породах — биотит, носитель — калиевый полевой шпат
- Ниобий и — Концентраторами ниobia и tantalата в гранитоидах являются ильменит, циркон, касситерит, сфен. Однако наиболее интересным индикатором-носителем основной массы этих элементов является биотит. Менее интересны другие слюды

Молибден	— Плагиоклаз — носитель основной массы молибдена, присутствующего в интрузивных породах, хотя наиболее высокие его концентрации отмечаются в магнетите и биотите.
Олово	— Биотит — главный концентратор и носитель олова, присутствующего в гранитоидах. В мусковитовых гранитах эту роль иногда играет мусковит.
Цезий	— Концентратор цезия в гранитах также являются слюды — биотит и мусковит.
Вольфрам	— В гранитоидах концентрируется в биотите.
Свинец	— Носителем основной массы свинца в кислых и средних породах являются полевые шпаты (преимущественно калиевые), хотя максимальные его концентрации отмечаются в цирконах.

Из приведенного краткого перечня вытекает, что наиболее ценным минералом для оценки геохимической специализации кислых и средних пород является биотит, который может служить индикатором на литий, цезий, медь, цинк, ниобий, tantal, олово, вольфрам. Меньшее значение имеют мусковит (бериллий, фтор, tantal, олово), плагиоклаз (бериллий, молибден), калиевые полевые шпаты (свинец, рубидий), ильменит и циркон (ниобий, tantal, олово), магнетит (молибден, хром), пироксены и амфиболы (меди).

В основных и ультраосновных породах наиболее интересными минералами-индикаторами на хром, никель, кобальт и медь являются пироксены, амфиболы и, в меньшей степени, оливин.

Следует особо остановиться на так называемой «подвижной» или «растворимой» форме нахождения микроэлементов в магматических породах. Присутствие этой формы нахождения элементов в составе пород определяется путем обработки породы водой или другими слабыми растворителями, не разрушающими, или почти не разрушающими силикаты (растворы углекислого натрия, углекислого аммония, слабый раствор соляной кислоты и т. д.). В процессе подобной обработки происходит выщелачивание соединений элементов, находившихся в породе в составе газово-жидких включений, капиллярных растворов, а также в составе легкорастворимых минералов (в частности, микровключений и ультрамикровключений сульфидов, самородных элементов, некоторых фосфатов и т. д.).

По данным исследований Л. В. Таусона (1961), при обработке гранитоидов слабым раствором соляной кислоты концентрации 1:50 по объему, с добавкой хлористого натрия из расчета 1 г/л, в раствор переходит от 30 до 50% присутствующего в породе свинца и 70—90% цинка. Предполагается, что при этом происходит растворение свинца и цинка, находящихся в породе в виде субмикроскопических включений самородных элементов и сульфидов. Более труднорастворимый сульфид молибдена удается выщелочить только при обработке гранита царской водкой. При этом из гранита, по данным А. С. Гейдарова, выносится от 30 до 80% молибдена. Если же обработку

производить однонормальным раствором карбоната натрия, растворяющим только молибдаты, то вынос молибдена уменьшается до 11—23%. Что же касается урана, то обработка полевых шпатов и кварца гранитоидов раствором углекислого аммония (Таусон, 1961) или однопроцентным раствором соляной кислоты (Ларсен и др., 1955) позволяет выщелочить от 70 до 100% от общего количества элемента, присутствующего в породе.

Таким образом, для ряда химических элементов растворимая форма нахождения в магматических породах имеет весьма важное значение и обязательно должна учитываться при любых геохимических построениях. Поскольку эта форма нахождения в значительной мере определяется наличием микроскопических и ультрамикроскопических включений определенных групп минералов, она тесно примыкает к собственно минеральной форме нахождения. В то же время необходимо иметь в виду, что часть микроэлементов, присутствующих в породах в легкорастворимой форме, связана с газово-жидкими включениями в минералах. Состав газово-жидких включений в минералах, по всей вероятности, также может быть использован в качестве критерия при оценке геохимической специализации магматических комплексов, хотя данных по этому вопросу еще мало. Накопление необходимого фактического материала в ближайшие годы позволит реально оценить значение этого дополнительного критерия. При этом первоочередное внимание должно быть обращено на изучение состава газово-жидких включений в кварце интрузивных пород, стадия кристаллизации которого соответствует периоду наиболее интенсивного отделения растворов в процессе становления очагов кислых магм.

Распределение химических элементов в горных породах. Геохимические провинции.

Для обоснованного суждения об особенностях распределения химического элемента в тех или иных геологических образованиях необходимо также знать статистический закон распределения и оценки статистических параметров распределения элемента. Они характеризуют меру рассеяния элемента и позволяют быстро, пользуясь соответствующими статистическими таблицами, вычислить вероятность появления в данной геохимической совокупности любых содержаний элемента больших или меньших, чем заданное. При этом всегда необходимо иметь в виду, что статистические особенности распределения химических элементов в горных породах непосредственно зависят от распределения в породе минералов, содержащих данный элемент, а также от характера распределения этого химического элемента в минералах, являясь функцией условий формирования горной породы.

Таким образом, для геохимической характеристики элемента в каждом конкретном случае должны быть вычислены оценки

статистических параметров его распределения, основывающиеся на данных количественных анализов проб, отобранных из исследуемых пород.

В зависимости от статистического закона распределения содержаний элемента в породах, оценками параметров его распределения являются: среднее арифметическое, дисперсия и среднее квадратическое отклонение содержаний (в случае нормального закона распределения) или среднее арифметическое, дисперсия и среднее квадратическое отклонение логарифмов содержаний (в случае логарифмически-нормального закона распределения). Параметрами второго порядка, особенно необходимыми в случаях сложного распределения, не подчиняющиеся нормальному и логнормальному законам, являются асимметрия и эксцесс распределения (Ван дер Варден, 1960; Родинов, 1963 и др.).

В качестве дополнительной оценки, наглядно характеризующей дисперсию содержаний элемента, целесообразно вычислить пределы колебания его содержаний с вероятностью 0,01 для граничных значений (т. е. максимальное и минимальное значение содержания элемента в ряду из 100 проб). При этом используются следующие уравнения:

$$A_{\min} = \bar{x} \pm ts$$

или, для логнормального закона распределения,

$$\lg A_{\max} = \overline{\lg x} \pm ts_{\lg},$$

выведенные из уравнения аргумента нормированной интегральной функции Лапласа:

$$\Phi_{(t)} \left(t = \frac{a - \bar{x}}{s} \right),$$

где

A_{\max} — оценки минимального и максимального гранич-

ных значений содержания данного элемента в выборке, определяемые с заданной вероятностью (или их логарифмы в случае логнормального закона распределения);

\bar{x} и $\lg x$ — среднее арифметических содержаний и логарифмов содержаний;

s и s_{\lg} — средние квадратические отклонения содержаний и логарифмов содержаний;

t — аргумент интегральной функции Лапласа, определяемый из таблиц;

a — заданное значение, вероятность появления которого в данной совокупности требует оценки.

Теоретическое значение коэффициента t для односторонней вероятности 0,01 равно 2,33. В табл. 10 на основе критерия Стьюдента (Ван дер Варден, 1960) даны значения t для конечных выборок, объемом менее 500 проб, существенно отличающиеся от теоретического.

Таблица 10

Критерии Стьюдента для определения пределов колебания содержаний в выборке с вероятностью 0,01 для граничных значений

Количество степеней свободы	t	Количество степеней свободы	t
10	2,764	25	2,485
11	2,718	26	2,479
12	2,681	27	2,473
13	2,650	28	2,467
14	2,624	29	2,462
15	2,602	30	2,457
16	2,583	40	2,423
17	2,567	50	2,403
18	2,552	60	2,390
19	2,539	80	2,374
20	2,528	100	2,365
21	2,518	200	2,345
22	2,508	500	2,334
23	2,500	∞	2,326
24	2,492		

Подходя с рассматриваемой точки зрения к оценке особенностей распределения химических элементов в пределах земной коры, отдельного региона (геохимической провинции) и, наконец, отдельного массива или комплекса, следует различать глобальные, региональные и локальные параметры распределения химических элементов.

Глобальные параметры распределения характеризуют статистические закономерности распределения элементов в различных типах пород для земной коры в целом.

В этом случае оценка среднего арифметического содержания элемента соответствует его кларку для данного типа пород литосферы. В настоящее время оценки глобальных параметров распределения вычислены лишь для ограниченного числа элементов. В качестве примера в таблицах с 1 по 14 приведены вычисленные автором оценки глобальных параметров распределения лития и рубидия в различных магматических породах, а также петрогенных элементов и бериллия — в гранитоидах.

Региональные параметры распределения характеризуют особенности распределения элементов в пределах конкретного региона или геохимической провинции. Они в той или иной степени отличаются от глобальных параметров, определяя спе-

цифику конкретной геохимической провинции. При этом отличия, ясно проявленные и для петрогенных элементов, особенно четко выступают при сравнении оценок параметров распределения акцессорных элементов.

Как известно, понятие о геохимической провинции было введено А. Е. Ферсманом, который предложил обозначать этим термином «области, геохимически однородные и характеризующиеся определенными ассоциациями химических элементов». Свообразие сочетаний элементов в пределах определенной геохимической провинции, являющееся результатом особенностей исторического развития конкретного участка земной коры, должно, по мнению А. Е. Ферсмана, отличать данную геохимическую провинцию от соседних районов и от теоретического распределения элементов, свойственного литосфере в целом.

Рассматривая важнейшие направления в изучении конкретных геохимических провинций, А. Е. Ферсман выделяет следующие основные вопросы, подлежащие решению: 1) качественная и количественная оценки распространения, относительной роли и формы концентрации каждого химического элемента; 2) установление связи между отдельными химическими элементами и горными породами определенных петрографических типов; 3) установление связи между элементами и определенными геологическими эпохами.

Понятие о геохимической провинции является достаточно широким, охватывающим более узкие понятия о металлогенической и петрографической провинциях. Это понятие должно рассматриваться и как более рациональное, поскольку оно характеризует естественную связь, существующую в земной коре между распределением петрогенных, рудных и различных акцессорных элементов.

Важным преимуществом в данном случае является возможность получения большого количества точных аналитических данных, характеризующих особенности распределения химических элементов в различных типах пород, развитых в пределах геохимической провинции. Эти данные могут быть подвергнуты соответствующей математической обработке для получения региональных параметров распределения, четко определяющих геохимическую специфику изученной провинции.

В табл. 14, 16 приведены в качестве примера оценки региональных параметров распределения петрогенных элементов, вычисленные для гранитов Украины и Забайкалья, а также характерных редких элементов — бериллия и лития, определенные для гранитов Забайкалья, Калбы и Воронежского кристаллического массива.

Границы геохимической провинции обычно определяются геологическими границами данного региона, характеризую-

Таблица 11

Оценки глобальных параметров распределения лития в магматических породах

Породы	Закон распределения	Среднее арифметическое*		Среднее квадратическое отклонение содержания логарифмов содержания	Коэффициент вариации логарифмов содержания	Пределы колебаний с содержанием с вероятностью 0,01 для граничных значений, z/m
		содержащий, z/m	логарифмов содержания			
Ультрабазиты оливиновые и пироксен-оливиновые	?	$2 \pm 1,5$	Данных недостаточно			
Габбро	Логнормальный	15 ± 5	$1,123 \pm 0,126$	—	0,333	80
Интузивные основные породы		18 ± 5	$1,095 \pm 0,074$	—	0,319	78
Базальты		16 ± 4	$1,082 \pm 0,081$	—	0,226	52
Диориты	Близок к нормальному	14 ± 1	—	8,83	—	33
Средние интрузивные породы		27 ± 3	—	9,70	—	34
Анделиты	Логнормальный	18 ± 3	$1,205 \pm 0,060$	—	0,220	56
Гранодиориты		38 ± 8	$1,506 \pm 0,080$	—	0,247	65
Граниты		38 ± 4	$1,504 \pm 0,050$	—	0,255	60
Кислые интрузивные породы		38 ± 4	$1,504 \pm 0,050$	—	0,252	60
Кислые эфузивные породы		51 ± 12	$1,662 \pm 0,100$	—	0,199	49
						14—150

* Точность среднего арифметического дается с вероятностью 0,95.

Таблица 12

Оценки глобальных параметров распределения рубидия в магматических породах

Породы	Закон распределения	Среднее арифметическое*		Среднее квадратическое отклонение		Коэффициент вариации содержаний, %	Пределы колебаний с вероятностью 0,01 для граничных значений, $\pm t_p$
		содержания, ppm (кларк)	логарифмов содержаний	содержания, логарифмов	содержаний		
Ультрабазиты	?	9 ± 3	Данных недостаточно	—	—	97	2–170
Основные интрузивные породы (габро, нориты)	Логнормальный	28 ± 7	1,250 ± 0,110	—	0,428	145	1–190
Базальты	?	28 ± 9	1,126 ± 0,108	—	0,497	—	—
Диориты	?	79 ± 10	Данных недостаточно	—	—	—	—
Тоналиты и кварцевые диориты	Логнормальный	129 ± 24	2,078 ± 0,494	—	0,182	39	45–320
Средние интрузивные породы	Нормальный	114 ± 20	—	52,0	—	46	1–230
Андезиты	Логнормальный	48 ± 14	1,370 ± 0,186	—	0,574	49	1–515
Гранодиориты	Логнормальный	155 ± 27	2,130 ± 0,376	—	0,251	48	35–500
Граниты	Логнормальный	212 ± 20	2,265 ± 0,191	—	0,244	57	50–680
Кислые интрузивные породы	Логнормальный	202 ± 18	2,240 ± 0,171	—	0,251	57	45–670
Лопариты, риолиты	Логнормальный	287 ± 88	2,379 ± 0,109	—	0,262	73	60–1000
Дациты	Логнормальный	69 ± 28	1,610 ± 0,228	—	0,523	92	1–680

* Точность среднего арифметического дается с вероятностью 0,95.

Таблица 13
Оценки глобальных параметров распределения окислов петрогенных элементов в гранитоидах

Среднее по гранитам (включая нормальные граниты, адамеллиты и плагиограниты — 683 анализа)

Оксиды	Среднее арифметическое		Среднее квадратическое отклонение		Коэффициент вариации содержаний, %	Пределы колебаний с вероятностью 0,01 для граничных значений
	содержаний	логарифмов содержаний	содержаний	логарифмов содержаний		
SiO_2	71,7 ± 0,0	—	0,302	—	0,4	64,7–78,7
TiO_2	0,29 ± 0,01	—	0,176	—	67,7	0,0–0,70
Al_2O_3	14,5 ± 0,1	—	0,158	—	11,0	10,9–18,1
Fe_2O_3	1,02 ± 0,01	—	0,792*	—	77,6	0,02–2,86
FeO	1,56 ± 0,07	—	0,891*	—	57,1	0,0–3,64
MnO	0,05 ± 0,00	1,411	—	0,329	99,2	0,01–0,23
MgO	0,63 ± 0,04	—	0,552*	—	87,6	0,00–1,92
CaO	1,65 ± 0,05	+0,185	—	0,155	39,8	0,67–3,52
Na_2O	3,50 ± 0,07	+0,535	—	0,104	25,2	1,96–6,00
K_2O	4,10 ± 0,10	—	0,131	—	32,0	3,79–4,41

* Распределение не подчиняется ни нормальному, ни логнормальному законам.

щегося специфическими чертами геологического развития, структуры и магматизма. В ряде случаев их четкое определение представляет достаточно сложную геолого-геохимическую проблему.

Оценки региональных параметров распределения элементов могут вычисляться также для отдельных возрастных групп пород, развитых в пределах геохимической провинции. В этом случае оценки характеризуют геохимические особенности определенного тектонического или интрузивного этапа развития изучаемой территории. Данные, приведенные в табл. 14, 16 иллюстрируют на примере берилля и лития достаточно резкие различия, которые могут существовать между оценками параметров распределения редких элементов в разновозрастных породах, развитых в пределах единой геохимической провинции.

Локальные параметры распределения характеризуют особенности распределения элементов в различных ограниченных по площади геологических образованиях — интрузивных массивах или комплексах, эфузивных сериях, метаморфических или осадочных свитах пород и т. д.

Таблица 14

Оценки глобальных, региональных (для Забайкалья) и локальных параметров распределения бериллия в гранитах
(закон распределения — логарифмически-нормальный)

Породы	Среднее арифметическое содержание, $\text{экт}/\text{т}$		Среднее квадратическое отклонение логарифмов содержаний	Коэффициент вариации содержаний, %	Пределы колебания содержаний с вероятностью 0,01 для граничных значений, $\text{экт}/\text{т}$
	содержание, $\text{экт}/\text{т}$	логарифмов содержаний			
Граниты разных континентов — глобальные параметры распределения	5,0±0,4	0,630	0,272	71,0	1,0—18,0
Биотитовые граниты разных континентов — глобальные параметры распределения	4,0±0,4	0,588	0,236	54,0	1,0—14,0
Граниты	7,2±1,4	0,745	0,327	74,0	1,0—32,0
Дорожные биотитовые граниты	2,4±0,7	0,344	0,182	57,5	1,0— 6,0
Юрские граниты	9,0±1,6	0,895	0,215	57,3	2,5—25,0
Юрские биотитовые граниты	6,6±1,3	0,788	0,168	46,2	2,5—15,0
Юрские двуслюдянные и мусковитовые граниты	11,8±2,8	1,032	0,367	49,7	1,5—76,0
Метасоматически измененные граниты	71,5±7,7	1,740	0,310	86,0	10,0—290,0
Двуслюдянные граниты Хангалай-Шилинского массива (Забайкалье) — локальные параметры распределения	11,8±0,7	1,051	0,122	39,6	6—52

Таблица 15
Оценки региональных параметров распределения окислов петрогенных элементов в нормальных гранитах
для Украины и Восточного Забайкалья

Окислы	Украина		Восточное Забайкалье	
	Среднее арифметическое содержание	Среднее квадратическое отклонение логарифмов содержаний	Среднее арифметическое содержание	Среднее квадратическое отклонение логарифмов содержаний
SiO_2	72,5±0,6	—	71,2—73,8	71,4±0,7
TiO_2	0,27±0,05	—	0,03—1,5	—
Al_2O_3	13,5±0,3	—	9,8—17,2	15,0±0,3
Fe_2O_3	1,5±0,1	0,488	—	0,80±0,17
FeO	1,5±0,2	0,106	0,4—5,2	1,45±0,27
MnO	0,04±0,01	2,630	0,01—0,2	0,05±0,01
MgO	0,6±0,1	1,613	0,05+3,2	0,76±0,15
CaO	1,4±0,1	0,119	0,6—2,9	1,6±0,1
K_2O	5,3±0,2	0,715	3,5—7,7	4,6±0,2
Na_2O	3,2±0,1	0,500	2,4—4,2	3,5±0,2

В гранитоидах рассматриваемых провинций заметное различие наблюдается в распределении алюминия.

Таблица 16

Оценки региональных параметров распределения лития в гранитах некоторых геохимических провинций СССР

Регион	Sреднее арифметическое содержание, g/m^3 *	Среднее квадратическое отклонение логарифмов содержания	Коэффициент вариации содержаний	Пределы колебаний содержаний с вероятностью 0,01 для граничных значений
	содержания, g/m^3	логарифмов содержания	содержания	с вероятностью 0,01 для граничных значений
Граниты Воронежского кристаллического массива	29±3	1,403	0,241	47,5 7—95
Граниты Калбинского комплекса	114±13	2,009	0,203	50,5 34—310
Граниты Забайкалья**	91±32	1,740	0,444	115 5—590
Доюрские граниты Забайкалья**	20±4	1,246	0,187	42 5—50
Юрские граниты Забайкалья**	130±43	2,005	0,296	86 20—500
Граниты Хангилай-Шилинского массива в Восточном Забайкалье—локальные параметры распределения	120±0,7	2,147	0,165	36 60—340

* Точность средней дается с вероятностью 0,95.

** Объединенные пробы по массивам.

В породах, не затронутых деятельностью каких-либо рудообразующих процессов, оценки локальных параметров распределения характеризуют так называемый геохимический фон — термин, широко применяемый в практике геохимических поисков.

Геохимическая специализация магматических комплексов. Изучение геохимических провинций в первую очередь предусматривает выявление закономерностей распределения рудных элементов в различных типах пород и руд, а также парагенетических связей, существующих между петрогенными, рудными и другими акцессорными элементами. Подобные закономерности с успехом используются для оценки рудоносности геохимической провинции. Таким образом, рассматриваемое направление исследований имеет важное практическое значение при определении направления поисковых работ на то или иное полезное сырьем.

Рудоносность геохимической провинции определяется сложным комплексом факторов, среди которых важную роль играет потенциальная рудоносность слагающих ее магматических, метаморфических и осадочных комплексов. При этом следует

учесть, что, хотя реализация потенциальной рудоносности геологического комплекса осуществляется только при благоприятном сочетании ряда геохимических, магматических, структурно-тектонических и литологических факторов, возможность выделения потенциально рудоносного комплекса при региональных поисковых работах позволяет четко ограничить площадь, перспективную для поисков на то или иное полезное сырьем.

В дальнейшем в пределах этой площади проводятся более детальные поиски с использованием соответствующего комплекса геохимических и геофизических методов.

Потенциальная рудоносность магматических, метаморфических и осадочных комплексов проявляется в их геохимической специализации. Термин этот, определяющий геохимическую специфику состава рудоносных, или точнее рудоизделяющих, пород, является более широким, чем применяемые в ряде случаев термины «петрохимическая специализация», «металлогеническая специализация», «рудная специализация», и включает в себя эти понятия.

В этой связи изучение геохимической специализации различных типов пород предусматривает в первую очередь выявление естественных связей, существующих между распределением в породах петрогенных и акцессорных элементов, в том числе элементов, которые могут быть использованы как индикаторы рудоносности данного геологического комплекса. Понимая под геохимической специализацией рудоносного магматического или любого иного комплекса сумму геохимических признаков, отличающих данный комплекс от других, близких по составу, но нерудоносных пород, следует учитывать сложность этого понятия, которое не исчерпывается наличием или отсутствием в рудоносных породах повышенных содержаний рудного элемента.

Для магматических пород геохимическая специализация в каждом конкретном случае определяется сложным комплексом факторов, включающих геохимическую природу первичного магматического субстрата, геологические особенности его становления, геохимическую специфику вмещающих пород, а также характер постмагматического изменения материнских пород, который в ряде случаев является главным фактором развития процессов рудообразования.

Оценка геохимической специализации каждого типа пород с практической точки зрения может быть объективно произведена лишь на основе всестороннего анализа процессов, ведущих к концентрации элемента в месторождении. Там, где эти процессы еще не поняты, формальное применение признаков, определяющих геохимическую специализацию пород того или иного типа, может привести к неправильным выводам.

В зависимости от специфики группы химических элементов, используемых в качестве индикаторов рудоносности или для возрастной корреляции, целесообразно различать три главные

Таблица 17

Пределы колебаний содержаний некоторых компонентов
в танталоносных апогранитах в сравнении
с гранитами Украины и Забайкалья в %
(с вероятностью 0,01 для граничных значений)

Окислы	Танталоносные апограниты	Граниты Забайкалья	Граниты Украины
Fe_2O_3	0,0—0,3	0,18—1,60	0,0—4,5
FeO	0,1—1,1	0,35—4,5	0,4—5,2
MgO	0,0—0,5	0,22—2,4	0,1—3,2
CaO	0,15—0,6	0,84—2,9	0,60—2,9

после накопления достаточного количества точных аналитических данных и их соответствующей математической обработки. В настоящее время таких данных еще недостаточно, что дает основание ряду геохимиков отрицать геохимическую специализацию магм в обычном понимании этого термина (Таусон, 1963). Однако, как уже отмечалось выше, имеющиеся фактические материалы подтверждают возможность использования особенностей распределения рудных химических элементов в магматических породах для оценки их потенциальной рудоносности. Отмеченное положение может быть иллюстрировано на примере ряда химических элементов.

Олово относится к числу элементов, распределение которых в породах с рассматриваемой точки зрения изучено наиболее детально. В. Л. Барсуков и Л. И. Павленко (1956), характеризуя особенности распределения олова в гранитоидах Калбы, Горного и Рудного Алтая, отмечают, что содержание олова в неоловоносных разностях гранитоидов не превышает 5 г/т, в то время как граниты, с которыми генетически связано оловянное оруденение, содержат 16—30 г/т олова. С. Ф. Лугов (1958, 1959), изучавший распределение олова в гранитоидах Чукотки, отмечает, что в меловых гранитоидах этого региона, с которыми связана промышленная оловянная минерализация, содержание олова (10—16 г/т) в 1,5—2 раза выше, чем в нижненемезийских заведомо неоловоносных гранитах, содержащих 7—8 г/т олова.

Математическая обработка данных о распределении олова в гранитоидах оловоносных и неоловоносных провинций позволяет судить о наличии существенных различий, четко определяющих геохимическую специфику изученных регионов.

Так, среднее арифметическое содержание олова в гранитоидах неоловоносных провинций Кавказа и Украины составляет (с вероятностью 0,95) $2 \pm 0,7$ г/т*. Пределы колебания содержа-

* Определение олова производилось спектральным количественным методом в Центральной лаборатории прикладной геохимии ГГТ.

формы проявления геохимической специализации магматических комплексов по: 1) петрогенным элементам; 2) рудным элементам; 3) элементам — спутникам-индикаторам рудоносности.

Геохимическая специализация магматических комплексов по особенностям распределения петрогенных элементов в большинстве случаев характеризуется региональным проявлением. В своей основе подобная специализация определяется своеобразием химического состава первичного магматического субстрата, развивавшегося в условиях становления конкретного участка земной коры. При этом, как известно, существенное значение имеют явления асимиляции и контаминации магмы в результате ее взаимодействия с вмещающими породами различного состава.

Необходимо также отметить, что при оценке потенциальной рудоносности гранитоидов и щелочных пород на ряд рудных и редких элементов большую роль играет изучение геохимической специализации, связанной с развитием послемагматических процессов метасоматического изменения интрузивных пород.

Естественно, что критерии геохимической специализации, основанные на особенностях распределения петрогенных химических элементов в горных породах, в настоящее время, учитывая сложность силикатного анализа, могут использоваться в основном при обработке литературных данных для выбора региона, наиболее перспективного с точки зрения поисков данного полезного ископаемого.

В процессе обработки производится сравнение имеющихся химических анализов пород с магматически обоснованными оценками колебания состава аналогичных пород тех или иных рудоносных комплексов. Для сравнения используется также характер корреляционной зависимости между наиболее характерными петрогенными компонентами данного типа пород.

В качестве примера могут быть приведены танталоносные метасоматически измененные гранитоиды (апограниты), некоторые особенности химического состава которых позволяют однозначно выделять перспективные массивы по результатам силикатных химических анализов (табл. 17).

Как видно из табл. 17, содержания CaO в апогранитах и нормальных гранитах Забайкалья и Украины практически не перекрываются, в то время как для остальных типоморфных элементов отмечаются перекрытия, вероятности которых легко могут быть определены исходя из оценок статистических параметров распределения этих элементов.

Геохимическая специализация магматических пород в отношении рудных элементов в течение длительного времени является предметом дискуссии в отечественной и зарубежной литературе, посвященной вопросам магматизма и рудообразования. Окончания дискуссии, по-видимому, следует ожидать

ний олова, вычисленные на основе оценок параметров его распределения ($\lg x = 0,124$; $S_{\lg} = 0,425$), с вероятностью 0,01 для граничных значений оцениваются интервалом 0,8—14 г/т. При этом вероятность появления содержаний 10 г/т и более в рассматриваемой совокупности составляет всего 0,02, т. е. 98% проб, отбираемых по гранитам неоловоносных провинций, характеризуется содержанием олова меньшим, чем 10 г/т.

Среднее арифметическое содержание олова в гранитоидах оловоносных провинций Восточного Забайкалья и Калбы составляет (с вероятностью 0,95) 25 ± 5 г/т (оценки параметров логнормального распределения олова равны $\lg x = 1,288$; $S_{\lg} = 0,315$). Для этих оловоносных провинций колебание содержаний олова в гранитоидах, вычисленное с вероятностью 0,01 для граничных значений, оценивается интервалом 3—110 г/т. В отличие от гранитов неоловоносных провинций вероятность появления содержаний 10 г/т и более здесь уже составляет 0,82, т. е. только 12% проб, отбираемых по гранитам оловоносных провинций, содержат менее 10 г/т олова. Если же сравнить вероятность появления в рассматриваемых геохимических совокупностях проб с содержаниями олова менее 5 г/т, то для неоловоносных гранитов такая вероятность составляет 0,90 (т. е. 90 проб из ста), а для гранитов оловоносных провинций всего лишь 0,03 (т. е. 3 пробы из ста).

Вычисление вероятности появления содержаний, больших или меньших, чем заданное, производится при помощи интегральной функции Лапласа Φ_z , таблицы которой имеются во всех учебниках математической статистики, и теории вероятностей. При этом используются следующие уравнения:

$$Z = \frac{a - x}{s} \quad \text{и} \quad P_{x>a} = 0,5 - \Phi_z,$$

где a — значение содержания (или его логарифма для случая логарифмически нормального закона распределения), интересующее исследователя;

x ; s — соответственно оценки среднего арифметического и среднего квадратического отложения содержаний (или логарифмов содержаний);

Φ_z — интегральная функция Лапласа (находится из таблиц);

$P_{x>a}$ — вероятность появления значений содержаний (x), больших, чем заданное (a).

Для рассматриваемых случаев:

1. Вероятность появления содержаний 10 г/т и более олова в неоловоносных гранитоидах:

$$\lg 10 = 1,000; Z = \frac{1,000 - 0,124}{0,425} = \frac{0,876}{0,425} = 2,06;$$

$\Phi_z = 0,480; P_{x>10} = 0,5 - 0,48 = 0,02$, т. е. две пробы на сто.

2. Вероятность появления содержаний 10 г/т олова и более в оловоносных гранитоидах:

$$Z = \frac{1,000 - 1,288}{0,315} = -\frac{0,288}{0,315} = -0,91;$$

$$\Phi_z = -0,319; P_{x>10} = 0,5 - (-0,319) = 0,819.$$

Таким образом, параметры распределения олова в гранитоидах различных геохимических провинций могут служить объективными критериями для региональной оценки их потенциальной оловоносности.

Концентратором олова в гранитах, как известно, является биотит. Данных для окончательного суждения о закономерностях распределения олова в биотитах гранитоидов пока недостаточно, однако, судя по результатам исследований В. Л. Барсукова (1957), в биотитах неоловоносных гранитов содержание олова обычно не превышает 50 г/т. В то же время для оловоносных гранитов содержание олова в биотитах в большинстве случаев превышает 60—100 г/т, достигая 350—390 г/т.

Тантал. К сожалению, имеющиеся данные не позволяют судить об отличиях в распределении тантала в танталоносных и нетанталоносных разностях гранитоидов. Более определенными являются сведения о наличии заметно повышенных содержаний тантала в биотитах гранитоидных комплексов, с которыми связаны постмагматические месторождения тантала. Если содержание пятиокиси тантала в биотитах безрудных комплексов составляет 5—50 г/т, то биотиты танталоносных гранитоидных комплексов содержат до 300—1500 г/т пятиокиси тантала. А. А. Ситниц (1963), изучавший распределение тантала в биотитовых гранитах и в образованных по ним литионит-амазонитовых апогранитах, отметил закономерное уменьшение содержания тантала и ниобия от сотых до десятых и тысячных долей процента в последовательном ряду замещающих друг друга слюд от биотита через циннвалльит и криофиллит до лепидолита. Аналогичные данные имеются и для ниобия, содержание которого в биотитах безрудных гранитоидных комплексов изменяется порядком 20—100 г/т, в то время как биотит гранитов, с которыми связаны колумбитсодержащие апограниты, содержит до 5000 г/т пятиокиси ниobia.

Помимо слюд минералами — геохимическими индикаторами на тантал могут служить кассiterит, циркон и его разновидности (малакон и циртолит). Кассiterит из танталоносных метасоматически измененных гранитоидных комплексов содержит от десятых долей до первых единиц процента пятиокиси тантала, а в цирконах из подобных пород содержание пятиокиси тантала измеряется десятыми долями процента, снижаясь до сотых долей в гранитоидах, с которыми связаны существенно ниобиевые месторождения. Таким образом, содержание тантала

в кассiterитах и цирконах, а также отношение тантала и ниобия в этих минералах могут служить критерием для оценки tantalоносности региона при геохимическом анализе данных поискового шлихового опробования.

Повышенные содержания тантала характерны также и для вольфрамитов из кварцевых жил, связанных с tantalоносными комплексами гранитоидов.

Интересные сведения о содержаниях пятиокиси ниобия в мусковитах пегматитов приводит Г. Л. Одикадзе (1958). При содержании тысячных долей Nb_2O_5 в мусковитах пегматитов, не содержащих минералов ниобия и тантала, мусковит колумбит-содержащих пегматитов содержит сотые доли Nb_2O_5 . При этом характерно, что как в пегматитах, изученных Г. Л. Одикадзе, так и в гранитоидах, изучавшихся А. А. Ситниковым, отношение пятиокисей тантала и ниобия в мусковите пегматитов или биотите гранитоидов оказалось аналогичным отношению, характерному для колумбитов, связанных с этими породами.

Наиболее представительные данные о распределении ниобия в мусковитах гранитных пегматитов получены Гейнричем (1962), исследовавшим с этой точки зрения редкометальные пегматиты четырех районов США. Математическая обработка данных, приведенных Гейнричем, позволяет судить о достаточно резком различии в распределении пятиокиси ниобия в мусковитах из пегматитовых жил в пределах полей колумбитоносных и безрудных пегматитов (табл. 18).

Таблица 18

Распределение пятиокиси ниобия в мусковитах из пегматитов колумбитоносных и безрудных пегматитовых полей США
(пересчет данных Е. Гейнрича)

Пегматитовые поля	Среднее арифметическое		Среднее квадратическое отклонение логарифмов содержаний	Пределы колебания, содержаний с вероятностью 0,01 для граничных значений, g/t
	содержаний, g/t	логарифмов содержаний		
1. Только 0,4% пегматитов содержат ниобиевые минералы (Френклайн-Сильва, Сев. Каролина) . . .	94±27	1,935	0,197	24—300
2. От 17 до 87% пегматитовых жил содержат колумбит (р-н Петака, Нью-Мексико, Блэк Хилз, Южная Дакота, Центральное Колорадо) . . .	370±60	2,535	0,176	126—930

Критерием для оценки колумбитоносности пегматитов в данном случае может служить содержание пятиокиси ниобия, равное 300 g/t .

Вероятность появления содержаний в 300 g/t и более в колумбитосодержащих пегматитах (вычисленная при помощи интегральной функции Лапласа с учетом логнормального распределения содержаний ниобия в мусковитах) составляет 0,69, в то время как для безрудных пегматитов вероятность появления таких содержаний составляет всего 0,01.

Бериллий. При среднем содержании бериллия в биотитовых гранитах, равном 4,5 g/t , более высокие средние содержания для гранитоидов региона или интрузивного комплекса (6—7 g/t), как правило, свидетельствуют о потенциальной бериллиенности района. Граниты геохимических провинций, для которых бериллиевая минерализация не является характерной, обычно содержат не более 2—3,5 g/t бериллия, однако следует отметить, что в пределах подобных казалось бы обедненных бериллием регионов могут быть встречены отдельные крупные месторождения бериллия. Таким образом, пониженные или равные кларку средние содержания бериллия в гранитоидах геохимической провинции или интрузивного комплекса не могут служить однозначным отрицательным критерием потенциальной бериллиенности региона. Вопрос здесь более сложен. Как уже отмечалось ранее (Беус, 1956, 1960), гранитоиды пегматитоносных интрузивных комплексов отличаются содержанием бериллия, равным среднему кларку гранитов или незначительно превышающим его. Даже для такой крупнейшей пегматитовой провинции, как Монгольский Алтай, содержание бериллия в гранитоидах обычно не превышает 4—5 g/t .

Подобные особенности распределения бериллия в пегматитоносных гранитоидных комплексах объясняются широким развитием в исходных гранитах послемагматической микроклинизации (Беус, Залашкова, 1962), которая, как уже отмечалось выше, сопровождается выносом бериллия, рассеянного в плагиоклазах гранитов. Плагиоклаз, являющийся в биотитовых гранитах концентратором и носителем основной массы бериллия, по всей вероятности, может служить индикатором бериллиенности гранитоидного комплекса, хотя имеющиеся по этому вопросу данные могут рассматриваться лишь как предварительные. Определение бериллия в четырех образцах плагиоклаза из безрудных биотитовых гранитов дало колебания от 0 до 15 g/t (в среднем 6 g/t), в то время как плагиоклаз гранитов, с которыми связаны бериллоносные пегматиты (четыре образца из трех районов), показал содержание бериллия от 15 до 42 g/t (в среднем 35 g/t).

Повышенные содержания бериллия в гранитах грейзеноносных (а местами и пегматитоносных) комплексов, как уже отмечалось выше, должны рассматриваться как признак потенциальной бериллоносности региона. Судя по имеющимся данным, подобные граниты содержат от 7 до 25 g/t бериллия при среднем кларке гранитов, равном 5 g/t (Беус, 1960). В данном слу-

чае повышенное содержание берилля в гранитах обычно определяется развитием мусковитизации. Мусковит из гранитов, с которыми связаны гидротермально-пневматолитические месторождения берилля, содержит Ве от 16 до 45 г/т, являясь концентратом, а часто и носителем основной массы берилля в двуслюдяных и мусковитовых гранитах.

Содержание в гранитах 20 и более г/т берилля свидетельствует о присутствии в породе собственных минералов берилля (Беус, 1960), что определяет существенные перспективы данного интрузивного комплекса с точки зрения бериллоносности.

Данные о распределении берилля в мусковитах пегматитов бериллосодержащих и безрудных пегматитовых полей (Гейнрич, 1962) позволяют судить о возможности использования этого геохимического признака в качестве критерия для оценки степени бериллоносности пегматитового поля. Математическая обработка данных Гейнрича (табл. 19) определяет возможность использования оценок параметров распределения содержаний берилля в мусковитах не только для разделения бериллосодержащих и практически безрудных пегматитовых полей, но и для различия пегматитовых полей с различной степенью бериллоносности.

Как видно из таблицы, по содержанию берилля в мусковитах могут различаться пегматитовые поля, не содержащие

Таблица 19
Распределение берилля в мусковитах пегматитов бериллосодержащих и безрудных пегматитовых полей США
(пересчет данных Е. Гейнрича)

Пегматитовые поля	Среднее арифметическое		Пределы колебаний содержаний с вероятностью 0,01 для граничных значений, г/т	Вероятность появления содержаний берилля 10 г/т и более
	содержаний, г/т	логарифмов содержаний		
Безрудные пегматиты р-и Френклин-Сильва, (Северная Каролина).	0,8±0,4	—	—	Исчезающее мала
Пегматитовое поле, в котором 38 % жил содержит берилл (Центральное Колорадо).	2,2±1,5	0,277	0,348	0,2—18
Пегматитовое поле, в котором 67 % жил содержит берилл (Петака, Нью-Мексико).	4,8±1,7	0,562	0,349	0,4—35
Пегматитовое поле, в котором 80—90 % жил содержит берилл (Блэк Хиллз, Южная Дакота)	5,0±1,8	0,566	0,397	0,3—46

берила, поля, в которых менее 40 % жил содержит берилл, а также поля, содержащие более 60 % бериллоносных жил.

Литий. Распределение лития в гранитоидах в региональном плане является достаточно четким показателем потенциальной литиеносности геохимической провинции, а также индикатором общих перспектив региона на редкие элементы.

Характерным примером, в частности, может служить геохимическая провинция Забайкалья. В пределах этой провинции, как известно, потенциально рудоносными с точки зрения редкометальной минерализации являются гранитоиды юрского возраста, с которыми генетически связаны различные типы месторождений редких элементов. В то же время более древние доюрские граниты в отношении редких элементов малоперспективны. Учитывая это, при проведении мелкомасштабных поисковых работ весьма важно является выделение перспективных гранитоидных комплексов с целью постановки в районах их развития более детальных поисков на редкие металлы. В связи с тем, что выделение перспективных разностей гранитоидов по геологическим и петрографическим признакам практически неосуществимо, наиболее рациональным поисковым методом в данном случае является геохимический.

В табл. 16 приведены оценки региональных параметров распределения лития в доюрских и юрских гранитоидах Забайкалья. Как видно из таблицы, закономерности распределения лития в этих двух возрастных группах гранитов различаются достаточно резко. Пределы колебания содержаний лития, вычисленные с вероятностью 0,01 для граничных значений, для перспективных на редкие элементы юрских гранитоидов составляют 20—500 г/т. Доюрские граниты, с которыми не связаны месторождения редких элементов, отличаются гораздо более узкими пределами колебания содержаний лития (5—50 г/т), к тому же резко сдвинутыми в сторону меньших содержаний. Обе геохимические совокупности перекрываются только в пределах содержаний лития от 20 до 50 г/т. Именно в этом интервале содержаний при недостаточном количестве проб можно ошибиться и пропустить перспективный массив, отнеся его в группу массивов, не заслуживающих внимания. Чтобы исключить возможность такой ошибки, необходимо оценить минимальное количество проб, необходимых для определения принадлежности изучаемых гранитов к той или иной группе. Критерием в данном случае может служить значение содержаний лития, превышающих 50 г/т. Вероятность появления их в малоперспективных на редкие элементы доюрских гранитах составляет 0,01 (т. е. одна-две пробы на сто).

Определим вероятность появления в совокупности, представляющей интересующие нас юрские гранитоиды, содержаний лития 50 г/т и более.

$$\lg A = \lg 50 = 1,699; Z = \frac{1,699 - 2,005}{0,296} = -1,04; \Phi_{(z)} = -0,351;$$

$$P_{x>50} = 0,5 - (-0,35); P_{x>50} = 0,85.$$

Таким образом, из ста проб, отобранных по продуктивным юрским гранитам, 85 должны содержать 50 г/т лития и более, т. е. теоретически каждая пара отобранных проб в характеристики совокупности должна включать эти критические для непродуктивных гранитов содержания. Однако в подобных случаях во избежание ошибки рекомендуется по каждому массиву отбирать минимум десять проб, по результатам анализа которых на литий перспективные комплексы гранитоидов могут быть выделены с исчезающей малой вероятностью ошибки.

Рассмотренный случай является примером использования параметров распределения элемента-индикатора для решения достаточно узкого вопроса — выделения массивов интрузивных пород, потенциально перспективных на конкретные полезные ископаемые при проведении мелкомасштабных геолого-съемочных и поисковых работ.

Никель. Интересные данные по геохимической специализации основных и ультраосновных пород Кольского полуострова, несущих медно-никелевое сульфидное оруденение, приводят Д. В. Полферов (1962). Хотя полученные им данные и не обработаны математически, они дают достаточно определенное представление о характере содержания рудных элементов — никеля, меди и кобальта, а также наиболее характерных элементов-спутников — серы, хлора и воды в рудоносных и безрудных массивах основных и ультраосновных пород (табл. 20).

Приведенные данные могут служить убедительным примером того, когда наиболее достоверными индикаторами рудоносности являются не собственно рудные элементы (никель, кобальт, медь), а их спутники (в данном случае сера). Математическая

Таблица 20

Среднее содержание рудных элементов и их спутников в рудоносных и безрудных массивах основных и ультраосновных пород
(Полферов, 1962)

Породы	Среднее содержание, вес. %					
	Ni	Co	Cu	S	Cl	H ₂ O
Массивы безрудных основных пород	0,013	0,0029	—	0,01	0,092	0,09
Массивы рудоносных основных пород	0,034	0,0061	—	0,22	0,014	2,13
Массивы безрудных ультраосновных пород	0,12	0,013	0,014	0,02	0,023	2,38
Массивы рудоносных ультраосновных пород	0,28	0,021	0,041	0,26	0,017	4,03

обработка аналитических данных о распределении этих элементов в рудоносных и безрудных базитах и ультрабазитах поможет выбрать оптимальную пару элементов-индикаторов для практического использования при поисках медно-никелевых месторождений, связанных с основными и ультраосновными породами.

Свинец относится к числу элементов, данные о распределении которых в рудоносных и безрудных комплексах магматических пород крайне ограничены. Проведенные в этом направлении исследования, по-видимому, свидетельствуют о возможности использования особенностей распределения свинца в калиевых полевых шпатах для оценки рудной специализации кислых интрузивных пород на этот элемент. Так, Слаусоном и Наковским (Slawson, Nackowsky, 1958) было изучено распределение свинца в калиевых полевых шпатах безрудных и рудоносных кварцевых монцонитов для ряда типичных рудных районов США. Установленное ими среднее содержание свинца в калиевом шпате из безрудных кварцевых монцонитов (0,0025%) оказалось более низким, чем характерное для рудных районов (0,0029—0,0061%). Повышенные содержания свинца в микроклинах кислых интрузивных пород отмечались также для некоторых рудных провинций СССР. Имеющиеся в настоящее время данные, естественно, недостаточны для использования непосредственно при оценке потенциальной рудоносности интрузивных комплексов на свинец, однако они определенно свидетельствуют о целесообразности продолжения исследовательских работ в направлении разработки более четких критерий.

Завершая краткую характеристику сведений, имеющихся по вопросу геохимической специализации интрузивных комплексов, необходимо еще раз подчеркнуть, что в настоящий период решение рассматриваемой проблемы находится на стадии сбора фактического материала, обработка и обобщение которого позволит разработать и обосновать критерии для прогнозной оценки потенциальной рудоносности магматических комплексов.

Выше были изложены данные о геохимической специализации магматических пород, основанные на результатах достаточно строих количественных исследований, поскольку только такой путь, предусматривающий необходимость математической обработки аналитических данных, является ключом к решению проблемы.

Мелкомасштабное геохимическое картирование. Основным методом изучения геохимической специализации геологических комплексов является геохимическое картирование, проводимое в масштабе 1 : 200 000—1 : 50 000. В результате мелкомасштабного геохимического картирования составляются геолого-геохимические карты. Основой для них служат структурно-геологические карты соответствующего масштаба.

Главной задачей геохимического картирования в данном случае является расчленение геологических комплексов, слагающих данную площадь, по типам геохимической специализации. Это необходимо для: 1) выделения потенциально-рудоносных геологических комплексов с целью направления более детальных поисковых работ на конкретные виды полезных ископаемых; 2) расчленения петрографически однородных магматических комплексов, а также немых осадочных толщ по возрасту; 3) определения комагматических интрузивных и эфузивных комплексов; 4) определения оценок параметров распределения (геохимического фона) элементов-индикаторов оруденения с целью последующего использования этих данных при проведении детальных поисков месторождений по первичным геохимическим ореолам.

В зависимости от степени геологической изученности конкретной территории геохимическое картирование может проводиться совместно с геологической съемкой или уже на готовой геологической основе соответствующего масштаба.

Состав работ геохимического картирования, проводимого с целью изучения геохимической специализации геологических комплексов, включает в себя геохимическое опробование коренных пород, аналитическое изучение отобранных проб, обработку результатов анализов и нанесение геохимических параметров на структурно-геологическую основу, т. е. составление геолого-геохимической карты.

Прежде чем охарактеризовать вкратце отдельные виды работ, остановимся на весьма важном вопросе о масштабе или детальности геохимического картирования. Естественно, что главным критерием деятельности геохимического картирования должен явиться масштаб структурно-геологической основы составляемой геолого-геохимической карты. Для того чтобы карта такого рода была представительной, каждый выделенный и оконтуренный на карте литологический комплекс или тип пород должен быть равнозначно охарактеризован с заданной точностью оценками параметров распределения химических элементов, являющихся индикаторами тех или иных геохимических или геологических процессов. Отсюда вытекает отсутствие прямой зависимости между площадью распространения того или иного массива или комплекса и количеством проб, которые необходимо отобрать для получения с заданной точностью оценок параметров распределения в исследуемой породе интересующих нас химических элементов. Определяющим моментом в рассматриваемом случае является дисперсия распределения содержаний элементов в данном типе пород. Можно привести много примеров, когда для геохимической характеристики с одинаковой заданной точностью маленького, но фациально сложного массива гранитоидов требуется равное или даже

большее количество проб, чем для характеристики в десятки раз более крупного массива однородных гранитов.

Как известно, количество проб, необходимое для получения оценок параметров распределения элемента с заданной точностью, определяется из уравнения:

$$n = \left(\frac{tv\bar{x}}{100\lambda} \right)^2, \quad (1)$$

где t — аргумент функции нормального распределения вероятностей;

v — коэффициент вариации содержаний;

\bar{x} — среднее арифметическое содержание;

λ — ошибка среднего арифметического.

Если мы зададимся для целей геохимического опробования вероятностью 0,95 и допустимым уровнем ошибки среднего арифметического $\pm 20\%$, то $t_{0.95} = 1,96 \approx 2$, а $\frac{\bar{x}}{\lambda} = 5$. Подставляя эти значения в уравнение (1), получим:

$$n = \frac{v^2}{100}. \quad (2)$$

Точность геохимического опробования с уровнем ошибки среднего арифметического $\pm 20\%$, исходя из опыта, является вполне достаточной.

По имеющимся данным, коэффициент вариации содержаний, а тем более логарифмов содержаний (для случаев логарифмически-нормального распределения), в магматических, метаморфических и осадочных породах для большинства химических элементов, которые могут быть использованы в качестве геохимических индикаторов, как правило, не превышает 60%. Последнее позволяет ограничивать количество проб, отбираемых для геохимической характеристики конкретного типа пород, оконтуренного на структурно-геологической карте, порядком 30 штук. Это количество проб для большинства случаев позволяет получить оценки параметров распределения элементов геохимических индикаторов с точностью, превышающей $\pm 20\%$.

В результате проведения специальной методической работы выявлено, что для берилля, лития, рубидия и олова оценки параметров распределения этих элементов по выборке из 20 проб, представляющих массив фациально разнородных гранитоидов, не показали существенных расхождений с оценками, определенными по генеральной выборке из 168 проб (табл. 21).

Таким образом, одной из главных задач мелко- и среднемасштабного геохимического картирования является получение, по данным опробования, с заданной точностью статистических оце-

Таблица 21

Сравнение среднего арифметического (\bar{x}) и среднего квадратического отклонения (s) содержания Be, Sn, Li₂O, Rb₂O в гранитах Хангай-Шилинского массива (Забайкалье), по данным выборок с различным числом проб (по С. П. Рогожину)

Объем выборки	Be		Sn		Li ₂ O		Rb ₂ O	
	\bar{x}	s	\bar{x}	s	\bar{x}	s	\bar{x}	s
Генеральная выборка 168 проб	0,0012	0,0005	0,0012	0,0009	0,026	0,0093	0,047	0,0079
Колебания по 8 выборкам объемом 20—21 проб	0,0011—0,0014	0,0003—0,0009	0,0011—0,0014	0,0006—0,0012	0,025—0,027	0,0076—0,0129	0,046—0,048	0,0057—0,0097

нок параметров распределения химических элементов для каждого типа коренных пород, который должен быть оконтурен на геологической карте в зависимости от масштаба геологической съемки. В результате проведения геохимического картирования каждая оконтуренная на геологической карте площадь должна получить совершенно конкретную геохимическую характеристику, необходимую для решения поисковых и геологических задач, поставленных в начале настоящего раздела.

Оптимальное количество геохимических проб для каждого типа пород, оконтуренных на геологической карте данного масштаба, принимается, исходя из вышесказанного, равным 30. Из опыта работ подобного профиля в качестве единицы опробуемой площади устанавливается 100 км² — для магматических пород и 200 м² — для осадочно-метаморфических и осадочных пород. При опробовании геологических образований, занимающих большую площадь, количество проб соответственно увеличивается.

При увеличении масштаба геологической съемки повышается детальность расчленения геологических комплексов и, соответственно, увеличивается количество литологических типов пород, для которых в процессе геохимического картирования должны быть определены параметры распределения химических элементов-индикаторов.

Опробование коренных пород в процессе геохимического картирования производится по профилям, ориентированным в направлении максимальной изменчивости опробуемого комплекса или типа пород (обычно вкrest простирации массива, свиты и т. д.). При этом при соблюдении равномерности опробования желательно выбирать геохимические профили так, чтобы они пересекали все фациальные или фазовые разновидности картируемого типа пород, которые не выделяются на геологической

карте данного масштаба. Единичные пробы, отобранные по этим разновидностям, участвуя в геохимической совокупности проб, характеризующих картируемый тип пород, позволяют составить объективное представление об особенностях распределения в этом типе пород интересующих исследователя элементов.

В процессе мелкомасштабного геохимического картирования обязательно опробуются также встреченные в маршрутах зоны измененных пород, зоны тектонических нарушений, жильные тела и другие геологические образования, не попадающие в масштаб картирования, но представляющие интерес с точки зрения обнаружения рудных концентраций. По каждому из подобных объектов отбирается 2—5 геохимических проб, которые затем исследуются отдельно и не включаются в совокупность проб, характеризующих картируемый тип пород.

Обратимся к весу и методу отбора геохимических проб при мелкомасштабном геохимическом картировании. Экспериментальная работа, проведенная в этом направлении, показала, что оптимальный вес геохимической пробы может быть принят равным 100—150* г. Метод отбора пробы при этом значения не имеет. Экспериментальная работа проводилась на примере фациально разнородных, заметно измененных послемагматическими процессами среднезернистых порфировидных гранитов одного из типичных массивов Восточного Забайкалья. Это позволяет распространить результаты исследования на все аналогичные и более однородные породы. В то же время для грубозернистых и резко неравномернозернистых пород требуется проведение дополнительных методических исследований.

В табл. 22, по данным С. П. Рогожина, приведены данные, свидетельствующие об отсутствии существенных различий в оценках параметров распределения содержаний в пробах весом от 3 до 0,1 кг, отобранных по исследованным гранитоидам.

Для выбора элементов индикаторов все отобранные пробы анализируют приближенно-количественным спектральным методом на максимально целесообразное количество микроэлементов. Решение каждого из вопросов, которые могут быть поставлены перед геохимическим картированием, обычно требует своего комплекса элементов-индикаторов. При этом возможны два случая, определяющие особенности обработки результатов приближенно-количественного спектрального анализа:

1. Ранее проведенными исследовательскими работами установлены элементы-индикаторы рудоносности, возраста и т. д. (в зависимости от характера решаемых задач).

* При геохимическом опробовании пород, для которых предусматривается изучение аксессорных минералов, вес проб увеличивается до 1 кг. Навеска для анализа весом 100 г в этом случае отквартовывается после дробления пробы до 1 мм.

Таблица 22

Сравнение среднего арифметического (\bar{x}) и среднего квадратического отклонения (s) содержаний Be, Sn, Li₂O, Rb₂O в гранитах Хангилай-Шилинского массива (Забайкалье), по данным проб различного веса (по С. П. Рогожину)

Выборка	Be		Sn		Li ₂ O		Rb ₂ O	
	\bar{x}	s	\bar{x}	s	\bar{x}	s	\bar{x}	s
Генеральная выборка— 168 проб	0,0012	0,0005	0,0012	0,0009	0,026	0,0093	0,047	0,0079
Выборка из 21 пробы весом по 3000 г . . .	0,0012	0,0004	0,0011	0,0005	0,026	0,0089	0,049	0,0078
Выборка из 21 пробы весом по 1000 г . . .	0,0012	0,0003	0,0012	0,0007	0,026	0,0085	0,047	0,0072
Выборка из 21 пробы весом по 300 г	0,0011	0,0002	0,0013	0,0010	0,026	0,0083	0,047	0,0080
Выборка из 21 пробы весом по 100 г	0,0012	0,0004	0,0014	0,0012	0,027	0,0094	0,049	0,0072

2. Элементы-индикаторы для решения задач, поставленных перед геохимическим картированием данной территории, неизвестны.

Первый случай наиболее простой. Исходя из имеющихся данных производится математическая обработка результатов анализа проб по конкретным элементам-индикаторам, с тем чтобы путем сравнения оценок параметров распределения этих элементов с известными эталонами дать однозначный ответ на поставленный конкретный геологический вопрос. В ряде случаев для получения точных оценок параметров распределения наиболее важных элементов-индикаторов может оказаться необходимым дополнительное проведение количественных спектральных, пламенно-фотометрических и даже химических анализов.

Во втором случае для выбора элементов-индикаторов производится математическая обработка приближенно-количественных спектральных определений всех микроэлементов. Затем выбирается несколько элементов, параметры распределения которых в сравниваемых типах пород характеризуются наибольшими различиями. Если необходимо получить более точные данные по выделенным элементам-индикаторам, то геохимические пробы анализируются на эти элементы количественно. При выборе элементов-индикаторов с учетом их геохимической значимости следует отдавать предпочтение элементам, количественное определение которых требует наименьших затрат. Обычно для однозначного решения конкретного вопроса о сходстве или различии тех или иных типов пород достаточно двух — четырех элементов-индикаторов. Необходимо подчеркнуть, что значение индикаторов резко возрастает при наличии между ними корре-

ляционной зависимости. Поэтому выбор в качестве индикаторов пар коррелирующих элементов является важной задачей обработки аналитических данных.

Заключительным этапом геохимического картирования является нанесение геохимических параметров, характеризующих особенности распределения химических элементов в породах на структурно-геологическую основу, т. е. составление геолого-геохимических карт. При этом следует учитывать, что геолого-геохимические карты призваны в каждом случае способствовать решению совершенно конкретных геологических задач, важнейшей из которых является прогнозная оценка рудоносности геологических комплексов, слагающих данную территорию. В этой связи на составляемых геолого-геохимических картах отражается распределение в породах тех элементов, которые могут служить в качестве индикаторов для решения того или иного вопроса. Технически это легче всего осуществляется составлением прозрачных накладок на штриховую структурно-геологическую карту. На каждой из этих накладок в цветной или штриховой легенде отражаются оценки параметров распределения одного-двух элементов-индикаторов. На отдельных накладках могут быть приведены дополнительные геохимические характеристики, например, отношения пар характерных элементов и коэффициента корреляции элементов-индикаторов и т. д.

Можно не сомневаться, что в ближайшее время мелкомасштабные геолого-геохимические карты являются необходимым результатом любых региональных геологических исследований, что существенно дополнит и углубит наши представления о геологическом строении и истории развития различных регионов нашей страны. Безусловно мелкомасштабные геолого-геохимические карты, отражающие особенности распределения в породах химических элементов-индикаторов рудоносности в сочетании с гидрохимическими картами и картами потоков рассеяния, должны служить основой для научного прогнозирования при выборе направления поисковых работ на различные виды полезных ископаемых.

ЛИТЕРАТУРА

- Барсуков В. Л. К геохимии олова. «Геохимия», 1957, № 1.
 Барсуков В. Л., Павленко Л. И. Распределение олова в гранитоидных породах. ДАН СССР, т. 109, 1956, № 3.
 Беус А. А. Геохимия бериллия и генетические типы бериллиевых месторождений. Изд-во АН СССР, 1960.
 Беус А. А. Геохимический анализ процессов высокотемпературного постмагматического метасоматоза и минералообразования в гранитоидах. Сб. «Химия земной коры». Изд-во АН СССР, 1963, № 1.
 Беус А. А. К геохимии лита в процессах постмагматического метасоматоза. Сб. «Вопросы минералогии и геохимии редких элементов». (Тр. ин-та минералогии, геохимии и кристаллохимии редких элементов), вып. 7, 1961.
 Беус А. А. и Сажина Л. И. О кларке бериллия в кислых породах СССР. ДАН СССР, т. 109, 1956, № 4.

Беус А. А., Залашкова Н. Е. О процессах высокотемпературного постмагматического метасоматоза в гранитоидах. Изд-во АН СССР, сер. геол., 1962, № 4.

Беус А. А., Северов Э. А., Ситин А. А. и Субботин К. Д. Альбитизированные и грейзенизованные граниты (апограниты). Изд-во АН СССР, 1962.

Беус А. А., Ситин А. А. К геохимии тантала и ниобия в гидротермально-пневматолитическом процессе. «Геохимия», 1961, № 3.

Беус А. А., Соболев Б. П. Геохимия высокотемпературного постмагматического рудообразования. «Проблемы генезиса руд» (Международн. геол. конгресс), 1964.

Ван дер Варден. Математическая статистика. ИЛ, 1960.

Гаврилова Л. К., Туранская Н. В. Распределение редких земель в породообразующих и акцессорных минералах некоторых гранитов. «Геохимия», 1958, № 2.

Залашкова Н. Е. Закономерности распределения бериллия, лития и рубидия в гранитах Восточного Забайкалья. (Доклад на XXI сессии Международн. геол. конгресса), 1960.

Знаменский Е. Б., Родионова Л. М., Кахана М. М. О распределении ниобия и тантала в гранитах. «Геохимия», 1957, № 3.

Кушнарев Н. П. Глубина формирования эндогенных месторождений Кураминской структурно-фаунистической зоны и роль эрозионного среза в их размещении. «Геология рудных месторождений», 1960, № 6.

Ларсен Е. С., Фейр Ж., Готтфрид и Смит В. С. Уран в математической дифференциации. Сб. «Материалы международной конференции по мирному использованию атомной энергии», т. 6, 1955.

Лугов С. Ф. Вопросы влияния асимиляции на рудоносность и оловянность интрузий Чукотки. «Сов. геология», 1958, № 10.

Лугов С. Ф. Мезозойские гранитоиды Чукотки и связь с ними оруденения. «Сов. геология», 1959, № 10.

Одикадзе Г. Л. О нахождении ниобия и тантала в мусковитах из пегматитов Дзирульского кристаллического массива. «Геохимия», 1958, № 4.

Озерова Н. А. О первичных ореолах рассеяния ртути над месторождениями Хайдаркан, Кадамджай и месторождениями Ферганского Кара-Тая. «Мат-лы конф. молод. ученых, посвящ. 40-летию ВЛКСМ», вып. IV. Изд-во АН СССР, 1958.

Перельман А. И. Геохимия ландшафта. Географгиз, 1961.

Полферов Д. В. Геохимические поиски месторождений медно-никелевых сульфидных руд. «Бюлл. научн. техн. информ. (ОНТИ)», № 1/35, 1962.

Пустовалов Л. В. Петрография осадочных пород, ч. 1—2, Гостоптехиздат, 1940.

Рабинович А. В., Баскова З. А. Характер распределения свинца в некоторых гранитоидах Восточного Забайкалья. «Геохимия», 1959, № 6.

Родионов Д. А. Особенности распределения среднего арифметического в условиях асимметричных распределений содержаний. «Геохимия», 1963, № 7.

Ронов А. Б., Ермишина А. И. Методика составления количественной литолого-геохимической карты. ДАН СССР, т. 90, 1953, № 5.

Ронов А. Б., Ермишина А. И. Распределение марганца в осадочных породах. «Геохимия», 1959, № 3.

Россман Г. И. Опыт изучения первичных ореолов рассеяния полиметаллических месторождений Рудного Алтая. В-сб. «Геохимические поиски рудных месторождений в СССР». Госгеолтехиздат, 1957.

Россман Г. И. Первичное рассеяние металлов в боковых породах Николаевского колчеданно-полиметаллического месторождения. «Сов. геология», 1960, № 6.

Рябчиков И. Д. Поведение элементов-примесей в процессе разделения фаз. «Химия земной коры». Изд-во АН СССР, 1963.

Сауков А. А. Геохимические методы поисков месторождений полезных ископаемых. Изд-во МГУ, 1963.

Ситин А. А., Разина И. С. О химическом составе литиевых слюд из метасоматически измененных гранитов. «Геохимия», 1963, № 7.

Соловьев А. П. Основы теории и практики металлометрических съемок. Алма-Ата. Изд-во АН КазССР, 1959.

Страхов Н. М. Основы теории литогенеза, т. 1 и 2. Изд-во АН СССР, 1960.

Студеникова З. В. Эволюция содержаний молибдена и вольфрама в породах геосинклинальной зоны Сев. Кавказа и связь их с образованием рудных месторождений. «Тезисы докл. геохим. конф., посв. 100-летию со дня рождения В. И. Вернадского». Изд-во АН СССР, 1963.

Таусон Л. В. Геохимия редких элементов в гранитоидах. Изд-во АН СССР, 1961.

Федорчук В. П. О некоторых закономерностях формирования ореола прямых рудных индикаторов вокруг рудных залежей. «Геохимия», 1961, № 10.

Ферсман А. Е. Геохимические и минералогические методы поисков полезных ископаемых. Изд-во АН СССР, 1939.

Ферсман А. Е. Избранные труды, т. III. Изд-во АН СССР, 1955.

Щербина В. В. Формы переноса химических элементов в процессах минералообразования и условия их концентрации. Сб.: «Вопросы геохимии и минералогии». Изд-во АН СССР, 1956.

Янишевский Е. М., Григорян С. В. и др. Эндогенные ореолы рассеяния некоторых гидротермальных месторождений. Госгеолтехиздат, 1963.

Янишевский Е. М. По поводу статьи Н. И. Сафонова «К теории первичных ореолов рассеяния». «Сов. геол.» № 10, 1963.

Degenhardt Heinrich. Untersuchungen zur geochemischen Verteilung des Zirkoniums in der Lithosphäre. Geochim. et Cosmochim. Acta, v. 11, № 4, p. 279—309, 1957.

Heinrich E. W., Slowson W. F., Nackowsky M. P. Lead in Potassium Feldspars from Basin and Range Quartz Monzonites. Bull. of Geol. Soc. of Amer., vol. 69, No. 12, 1958.

Prigogine I., Defay R. Chemical thermodynamical. Longmas Green, 1954.

E. M. Янишевский

(Геолого-геохимический
трест)

ПОИСКИ РУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ПО ЭНДОГЕННЫМ (ПЕРВИЧНЫМ) ГЕОХИМИЧЕСКИМ ОРЕОЛАМ (краткие рекомендации)

Поиски рудных месторождений по эндогенным (первичным) геохимическим ореолам основываются на изучении распределения химических элементов в горных породах, обусловленного процессами рудообразования. При этом могут решаться следующие основные задачи: 1) выявление геологических образований, в пределах распространения которых возможно обнаружение скрытых рудных тел и месторождений; 2) оценка перспектив рудоносности региональных разломов, тектонических зон и отдельных нарушений, а также выявление их роли в формировании месторождений; 3) поиски скрытых рудных тел, геохимиче-

ские ореолы которых выходят на эрозионную поверхность или обнаруживаются в горных выработках и буровых скважинах; 4) оценка перспектив рудоносности флангов и глубоких горизонтов разведуемых и эксплуатируемых месторождений; 5) обнаружение рудных месторождений, выходящих на эрозионную поверхность и сложенных рудообразующими минералами, которые трудно диагностируются визуально.*

Помимо перечисленных выше поисковых задач, могут успешно решаться вопросы генезиса рудных месторождений, относительный возраст тектонических нарушений и т. д.

Применение методов поисков по эндогенным ореолам. Поиски рудных месторождений по эндогенным геохимическим ореолам в зависимости от поставленных задач могут проводиться на различных стадиях геологических работ, начиная от геологосъемочных и кончая эксплуатационной разведкой месторождений.

Поиски скрытых рудных тел и оценка перспектив рудоносности флангов и глубоких горизонтов разведуемых и эксплуатируемых месторождений должны осуществляться поисково-разведочными партиями или рудничной геологической службой. На крупных разведуемых месторождениях с большим объемом поисково-разведочных, горных и буровых работ целесообразно выделять специальных работников (или группу), ведущих геохимическое опробование горных выработок и буровых скважин и обобщающих все геохимические данные по разведуемому или эксплуатируемому объекту.

Эндогенные геохимические ореолы скрытых рудных тел и месторождений, которые выходят на эрозионную поверхность, могут обнаруживаться при геологосъемочных работах любого масштаба в результате геохимического опробования потенциально рудоносных геологических образований.

Поиски скрытого оруденения по эндогенным геохимическим ореолам производятся главным образом в открытых районах, на участках с хорошей обнаженностью коренных пород, в масштабе 1:10 000 и крупнее. Та часть территории, которая перекрыта аллювиально-делювиальными отложениями, должна определяться на основе вторичных геохимических ореолов. Геохимическое опробование коренных пород на этих участках должно проводиться для уточнения оценки выявленных вторичных геохимических ореолов и более точного определения места заложения горных выработок или буровых скважин. Оно должно применяться и в том случае, когда вторичные геохимические ореолы в связи с разубоживанием содержаний химических элементов в рыхлых отложениях не будут в них обнаруживаться. Коренные породы в этих случаях вскрываются буровыми

* К числу подобных месторождений относятся, например, месторождения tantalа, бериллия в метасоматически измененных породах, месторождения шеелита в скарнах и т. п.

скважинами, а при малой мощности рыхлых отложений — легкими горными выработками.

Поиски по эндогенным ореолам в закрытых районах, характеризующихся развитием мощного аллохтонного покрова, могут производиться на перспективных участках в масштабе 1:10 000 и крупнее. Вскрытие коренных пород осуществляется при этом с помощью картировочного бурения.

Поисково-картировочные буровые скважины на первом этапе работ располагаются по относительно редкой сети, обеспечивающей обнаружение геохимических аномалий. На участках с выявленными аномалиями сеть скважин сгущается для оконтуривания и вскрытия эндогенных ореолов. Затем в пределах площади распространения эндогенных ореолов (с учетом структурных особенностей и т. п.) бурятся скважины для вскрытия рудных тел.

Сеть буровых скважин определяется, исходя из геологического строения участка поисковых работ, предполагаемых размеров геохимических аномалий, конкретных задач и детальности выполняемых картировочных работ.

Методика опробования. Геохимическое опробование при детальных поисковых и разведочных работах в масштабе 1:10 000 и крупнее с целью выявления и оконтуривания эндогенных геохимических ореолов на поверхности и в подземных горных выработках производится по профилям, располагающимся вкрест простирации рудоносных зон и других потенциально рудоносных геологических образований. Расстояние между профилями, как правило, должно составлять от 100 до 50 м, в зависимости от детальности работ.

Геохимическое опробование производится методом пунктирной борозды. Проба при этом отбирается путем отбойки нескольких кусочков породы размером 3—4 см² в поперечнике с интервалом, намеченного для опробования, в соответствии с мощностью опробуемого образования. Вес пробы должен составлять не более 100—150 г. При некоторых работах опробование проводится по профилям, располагаемым при масштабе поисков 1:10 000 на расстоянии друг от друга 100 м, а при масштабе 1:25 000—250 м. Шаг отбора по профилю при этом масштабе должен составлять 10—20 м. Шаг опробования может уменьшаться на участках выхода на поверхность потенциально рудоносных геологических образований небольшой мощности (тектонические зоны, зоны гидротермально измененных пород и т. д.).

В процессе разведочных работ опробованию должен подвергаться керн буровых скважин, проходимых для оконтуривания и вскрытия рудных тел. Пробы коренных пород из горных выработок, буровых скважин и из естественных обнажений отбираются с интервалом 5—10 м. В отдельных случаях можно прибегать к объединению проб двух интервалов и более. Если в пре-

делах опробуемого интервала наблюдается смена пород, то каждая разновидность их характеризуется отдельной пробой. Материал тектонических трещин, встречающихся по профилю опробования или вблизи него, опробуется отдельно. Причем такая проба не включается в объединенную пробу по интервалу и анализируется отдельно.

При низком проценте выхода керна геохимическому опробованию может подвергаться шлам и буровая муть. Пробы шлама отбираются по соответствующим инструкциям. При геохимическом опробовании искусственных и естественных обнажений пробы по возможности отбираются из коренных пород, не затронутых процессами выветривания.

Документация проб и участков геохимического опробования и керна буровых скважин. При отборе геохимических проб как при геологических, так и при детальных поисковых работах проводится соответствующая документация мест взятия проб. В журнале опробования прежде всего отмечаются обычные сведения, требующиеся при документации проб: 1) номер пробы и номер мешочка, в который упаковывается проба; 2) номер обнажения или пикета по профилю, на котором производится отбор пробы, интервал опробования в горной выработке или буровой скважине и т. п.; 3) характеристика отобранного материала (название горной породы, рыхлого материала и т. п.); 4) способ пробоотбора (штуфная, точечная, бороздовая и т. д.).

При геохимическом опробовании проводится также обычная геологическая документация участка опробования.

При этом особое внимание обращается на наличие зон трещиноватости или отдельных трещин, т. к. они могут быть путями для проникновения гидротермальных растворов, в результате действия которых около рудного тела образовался эндогенный геохимический ореол.

Важно также отметить характер и степень проявления околоврудных изменений вмещающих пород, наличие или отсутствие вкраплений рудных минералов, их состав и интенсивность распространения.

Учитывая, что процессы окисления значительно затрудняют изучение первичного распределения химических элементов в поле ореола, следует также тщательно документировать степень проявления процессов, характерных для зоны гипергенеза.

На участках, которые были задокументированы ранее, например, при проходке разведочной выработки в связи с геохимическим опробованием, проведенная документация соответственно уточняется.

При геохимическом опробовании, осуществляющем попутно с геологической съемкой, кроме точек геологических наблюдений на картах фиксируются также точки геохимического опробования.

При опробовании горных выработок и буровых скважин пункты пробоотбора наносятся на геологические зарисовки и погоризонтные планы.

Обработка проб и требования к их анализу. Обработка геохимических проб при поисках по эндогенным ореолам производится по следующим исследовательским операциям: 1) измельчение в лабораторных щековых дробилках до 5 мм; 2) измельчение на валиках до крупности менее 1 мм; 3) перемешивание по способу кольца и конуса и сокращение квартованием до 20—50 г; 4) механическое истирание на вибрационных или других истирателях (иногда ручным способом, в фарфоровых, агатовых или яшмовых ступках).

После квартования и выделения дубликата часть пробы, предназначенная для анализа, направляется в лабораторию.

Особое внимание следует уделить очистке дробильных агрегатов после обработки богатых проб, отобранных из рудных интервалов по скважинам или выработкам. Такие пробы с надписью «рудные» следует группировать и измельчать в одно время. После окончания обработки группы рудных проб дробилка, валки, стаканы, чаши и т. п., в которых производилось истирание, очищаются особо тщательно (продувка сжатым воздухом, чистка металлическими щетками, протирка мокрыми тряпками и т. п.). Между дроблением отдельных геохимических проб в дробилку и валки пропускается «пустая» порода с фоновыми содержаниями определяемых элементов. Дробление и истирание геохимических проб на рудничных дробилках, занятых дроблением рудных проб, а также в помещениях, где они установлены, категорически запрещается.

Анализ геохимических проб, отобранных при геологической съемке, а также при поисках по эндогенным ореолам для решения задач, перечисленных выше, производится прежде всего методом приближенно-количественного спектрального анализа. Некоторые химические элементы, чувствительность и надежность определения которых методом спектрального анализа недостаточны, в случае необходимости определяются другими специальными методами. К таким элементам в первую очередь относятся: золото, уран, tantal, редкие щелочи, йод, фтор и др. При детальном изучении особенностей распределения химических элементов в ореоле (изучение градиентов концентрации, эмпирических рядов подвижности) могут применяться различные методы количественного анализа.

При геологосъемочных работах (в масштабах 1:200 000, 1:100 000, 1:50 000 и 1:25 000), когда геохимическое опробование проводится по ограниченному числу проб, анализ следует проводить на более широкий круг химических элементов. Рекомендуется следующий перечень химических элементов, определение которых нужно производить в этих случаях: литий, фтор, ванадий, хром, цинк, свинец, серебро, медь, висмут, молибден,

никель, кобальт, ртуть, мышьяк, сурьма, олово, вольфрам, бериллий, цирконий, барий, ниобий. В этот список не вошли такие химические элементы, как галлий, кадмий, индий, гафний, рений и другие, которые встречаются обычно в рудах в виде примесей при относительно низком содержании следовательно, концентрация их в эндогенных ореолах рудных месторождений будет весьма низкой. В связи с этим при геологосъемочных и поисковых работах определение этих элементов в пробах нецелесообразно. Они могут определяться только для специальных целей при детальном изучении эндогенных ореолов.

При поисках по эндогенным ореолам в мелких масштабах также не следует определять главные породообразующие элементы, такие, как алюминий, кремний, железо, калий, натрий, кальций и магний, в связи с высоким содержанием их в породах.

В связи со сложностью анализа геохимические пробы не следует анализировать на платину, месторождения которой могут обнаруживаться шлиховым методом.

При поисковых работах в масштабе 1 : 10 000 и крупнее, а также при детальном изучении выявленных геохимических аномалий на широкий круг элементов методом приближенно-количественного спектрального анализа анализируется только часть проб из профилей, являющихся опорными. Основная же масса проб анализируется на сокращенное количество элементов, в число которых включаются прежде всего элементы — индикаторы оруденения.

Перечень элементов, на которые анализируются пробы, при детальных поисках определяется типом оруденения, который можно встретить на участке поисков, а также характерным для него комплексом элементов-спутников и элементов-индикаторов.

В области развития основных и ультраосновных пород приобретает значение определение титана, ванадия, хрома, никеля, кобальта.

Для месторождений халькофильных элементов типичными элементами, определение которых следует производить, являются: свинец, цинк, ртуть, серебро, висмут, медь, никель, молибден, кобальт, мышьяк, сурьма. В ряде случаев целесообразно определять олово, вольфрам, барий.

Если в районе работ отмечается развитие измененных разностей гранитоидов (апогранитов), геохимические пробы, отобранные как при геологосъемочных работах, так и специальными поисковыми партиями, следует анализировать на литий, бериллий, tantal и ниобий, олово.

Для некоторых типов оловянных месторождений также характерен набор халькофильных элементов. Однако присутствие ртути, серебра, висмута для месторождений этого типа не характерно. Для месторождений золота в качестве спутников

характерно присутствие мышьяка, а для некоторых — мышьяка и вольфрама.

При определении перечня элементов, на которые необходимо анализировать пробы, следует учитывать чувствительность метода спектрального анализа, с которой производится определение этих элементов.

К химическим элементам, чувствительность спектрального анализа которых недостаточна, относятся: сурьма, кадмий и висмут. В связи с низкой чувствительностью определения этих элементов их ореолы могут оконтуриваться лишь в пределах полей высоких концентраций. В случае необходимости, т. е. когда эти элементы являются важными элементами-индикаторами, в частности, элементами-индикаторами зональности, определение их содержания в пробах должно проводиться с помощью других, более чувствительных методов анализа.

При детальных поисках по эндогенным ореолам и особенно при поисках в пределах рудных полей разведуемых и эксплуатируемых месторождений особое внимание следует уделять определению содержания в пробах (особенно из надрудных зон) элементов-индикаторов зональности. К таким элементам относятся прежде всего химические элементы, имеющие тенденцию к концентрации в надрудных зонах ореолов. Среди них отмечены: ртуть, мышьяк, сурьма, таллий, сера, фтор и др.

Контроль за проведенными работами. Контролю подвергаются прежде всего результаты анализа проб, а также, в случае необходимости, их отбор. Контроль за отбором проб и за результатами их анализа осуществляется начальником отряда, геологом или другим лицом, не принимавшим участия в первоначальном отборе проб. Контрольный отбор проб, в случае необходимости, производится главным образом при детальных поисковых работах и особенно при проведении опробования в горных выработках для подтверждения достоверности выявленных геохимических закономерностей. Кроме этого, контрольное опробование может проводиться на тех участках, где отмечаются положительные геолого-минералогические признаки оруденения, но по данным опробования коренных пород геохимические аномалии не устанавливаются. Вопрос о проведении контрольного опробования в каждом отдельном случае решается начальником партии (отряда) или ст. геологом.

Весьма важное значение имеет также контроль за результатом анализа пробы. Учитывая, что приближенно количественный спектральный анализ не дает точных данных о содержании элементов в пробах, очень важно проконтролировать воспроизведимость анализов, которые выполняются обслуживающей поисковой партией лабораторией.

Контроль осуществляется общий — систематический, а также эпизодический. Систематическому контролю подвергаются любые пробы по мере их отбора в процессе проведения работ.

Эпизодический контроль осуществляется по наиболее распространенным для каждого элемента порядкам их содержаний.

В обоих случаях контроль осуществляется путем передачи на анализ зашифрованных дубликатов проб.

Изображение результатов геохимического опробования. Результаты геохимического опробования, проведенного по единичным маршрутам, профилям или единичным буровым скважинам и горным выработкам, изображаются в виде графиков, показывающих интервал опробования и данные содержаний. На один график могут наноситься содержания нескольких химических элементов или их пар при помощи различных по изображению или по раскраске линий, соединяющих на графике точки, обозначающие концентрацию элементов.

При наличии нескольких параллельных профилей опробования или нескольких скважин, позволяющих оконтуривать участки близких концентраций элементов, данные опробования коренных пород изображаются в виде планов поверхности, погоризонтных планов или разрезов. Подобное изображение данных опробования обычно должно применяться при детальных поисках по геохимическим ореолам, т. к. при этом имеется возможность увязывать ряд профилей как в плане, так и в разрезе.

Оконтуривание геохимических аномалий производится на основе данных определения геохимического фона элементов. Внешний контур аномалии определяется минимально-аномальными концентрациями. Методика определения геохимического фона и минимально-аномальных концентраций изложена в ряде инструкций и в отдельных работах, которыми и следует руководствоваться.

В основу построения графика распределения элементов в плане или разрезе могут быть взяты единицы, кратные геохимическому фону элемента или процентам содержания. Это более удобно, так как позволяет проводить прямое сопоставление данных, полученных по ореолам нескольких участков, расположенных в разных районах.

В эндогенных ореолах убывание концентраций элементов по мере удаления от центров концентрации (рудные тела, тектонические зоны и т. п.) происходит по функции, близкой экспоненциальной. В связи с этим, на планах и разрезах распределения элементов в эндогенных ореолах удобно выражать в градациях десятичной (логарифмической) системы, например: 0,01—0,1% или, в случае необходимости, более дробно, например, 0,01—0,03. Порядковую градацию следует выбрать из расчета выделения в планах и разрезах не более трех или четырех полей различных градаций концентрации.

При составлении планов и разрезов, показывающих распределение элементов в поле ореола, для окончательного отчета следует иметь в виду, что целесообразно их составлять не для

всех химических элементов, определяемых в пробах, а только для нескольких из них, являющихся наиболее важными индикаторами рудоносности. Планы и разрезы следует составлять на кальке.

Данные анализа отбираемых при геологосъемочных или поисковых работах единичных проб, не оформленные в виде планов и разрезов, помещаются в отдельные таблицы. Также в виде таблиц оформляются результаты анализа проб, отобранных или использованных для определения геохимического фона элементов, при изучении геохимической специализации комплексов магматических и метаморфических пород.

Обработка и интерпретация данных геохимического опробования при геологосъемочных и поисковых работах. При интерпретации данных геохимического опробования необходимо учитывать, что ореолы имеют ряд особенностей, имеющих важное значение для оценки геохимических аномалий:

1. Состав эндогенных геохимических ореолов в основном соответствует составу рудных тел и месторождений, около которых они образуются.

2. Химические элементы — спутники основных рудообразующих элементов являются элементами — индикаторами оруденения. Среди них следует выделить прямые индикаторы, т. е. элементы, которые выделялись в ту же стадию, что и основные рудные компоненты, а также косвенные индикаторы, которые выделялись до и после основных рудных компонентов;

3. Размеры эндогенных геохимических ореолов часто значительно превышают размеры рудных тел, около которых они образуются. Они распространяются преимущественно над рудными телами. Имеются примеры, указывающие на то, что эндогенные геохимические ореолы могут непрерывно распространяться вверх над рудными телами на 200—300 м и более;

4. Основной закономерностью, определяющей параметры эндогенных ореолов химических элементов, является прямая зависимость их размеров от концентраций элементов в рудном теле и обратная — от градиента концентрации элементов и величины его геохимического фона.

5. Особенно важное значение для оценки эндогенных геохимических аномалий при поисках скрытых рудных тел имеет геохимическая зональность в распределении элементов в ореоле. Эта зональность может выражаться в том, что отношение содержания некоторых элементов к содержанию основного рудного компонента в надрудной части больше, чем их отношение в подрудной части вертикального разреза ореола. В связи с этим среди элементов — индикаторов оруденения устанавливаются элементы — индикаторы зональности. Такие элементы концентрируются преимущественно в надрудной части ореола;

6. Формирование эндогенных ореолов происходит за счет проникновения рудоносных растворов по трещинам и зонам

повышенной пористости пород, т. е. за счет инфильтрации, а также за счет диффузии. Преобладание того или иного способа определяет форму и размеры ореолов;

7. Эндогенные геохимические ореолы пространственно совпадают с зонами гидротермально измененных пород и генетически с ними связаны;

8. Все основные параметры эндогенных ореолов зависят от геологических и геохимических факторов. Из геологических факторов наибольшее значение имеют литолого-структурные особенности вмещающих пород, а также расположение и интенсивность проявления зон трещиноватости и повышенной пористости.

Среди геохимических факторов различают внешние (температура, давление, химические особенности среды и т. п.) и внутренние (свойства химических элементов).

При оценке выявленных при поисках геохимических аномалий прежде всего необходимо сопоставить полученные данные о комплексе элементов, образующих выявленные геохимические аномалии, с данными о комплексе элементов — индикаторов эндогенных ореолов различных типов месторождений, уже выявленных в районе работ.

В связи с этим необходимо знать химический состав руд, известных в районе работ месторождений и рудопроявлений, а также состав и некоторые общие особенности эндогенных ореолов, образующихся около них. Указанные данные могут быть получены путем рассмотрения соответствующих геологических отчетов. Если отсутствуют необходимые данные в литературе, следует провести соответствующие опытные работы.

Объем таких опытных работ должен ограничиваться проведением опробования рудных тел по одному-двум наиболее благоприятным сечениям, а также опробованием горных выработок или керна буровых скважин по одному или двум профилям. Профили для изучения эндогенных ореолов в первую очередь необходимо располагать в надрудной зоне эндогенного ореола с целью выявления элементов, концентрирующихся преимущественно в надрудной зоне (элементов — индикаторов зональности). В случае наличия в районе работ большого количества месторождений или рудопроявлений, для изучения которых потребуется значительный объем опытно-методических работ, следует ограничиться изучением только наиболее важных типов. Сопоставление данных, полученных при опытно-методических работах, с данными, полученными при поисках, позволит дать более достоверную оценку выявленным геохимическим аномалиям относительно наличия скрытого оруденения на участке поисковых работ и о вероятном составе рудных тел.

Для оценки эндогенных геохимических аномалий также весьма важно обнаружить среди химических элементов эле-

менты — индикаторы зональности. Наличие их в составе выявленных эндогенных ореолов позволит сделать более надежные выводы об уровне эрозионного среза ореола и в соответствии с этим о возможности обнаружения на глубине скрытых рудных тел.

При геологосъемочных работах часть наиболее перспективных геохимических аномалий целесообразно подвергнуть более детальному изучению. Это прежде всего относится к аномалиям, характеризующимся наличием элементов — индикаторов зональности, указывающих на то, что эрозионный срез на этом участке располагается выше предполагаемого рудного тела.

При поисках скрытого оруденения по эндогенным геохимическим ореолам детальное изучение выявленных геохимических аномалий должно проводиться теми же партиями. В результате этих работ партия должна дать окончательную оценку выявленным аномалиям и составить проект вскрытия, предполагаемого на глубине рудного тела.

Основной задачей детального изучения является оконтуривание эндогенного ореола и выявление на основе данных геохимического опробования особенностей распределения химических элементов в ореоле (характер градиентов концентрации отдельных элементов, статистические параметры их распределения, характер зональности, степень зависимости основных параметров выявленных ореолов от состава вмещающих пород и т. п.).

Для повышения достоверности оценки геохимических аномалий, выявленных при детальных поисках, необходимо сопоставить полученные при поисках данные об особенностях распределения химических элементов в ореоле с детальными данными об особенностях распределения элементов в ореолах около рудных тел, ранее известных в районе работ (вертикальная зональность, характер градиентов концентраций и т. п.). В случае отсутствия соответствующих литературных данных целесообразно на уже известных в районе месторождениях поставить детальные опытно-методические работы. В процессе этих работ детально изучаются особенности эндогенных ореолов, образованных около известных рудных тел, с целью последующего сравнения их с характеристиками аномалий, выявленных при поисках.

При поисках скрытых рудных тел и оценке рудоносности глубоких горизонтов разведываемых и эксплуатируемых месторождений в процессе разведочных работ необходимо проводить систематическое детальное изучение распределения химических элементов, обусловленного процессами рудообразования.

Постепенно накапливаемый таким образом фактический материал после соответствующей обработки должен обеспечить выявление соответствующих особенностей эндогенных ореолов, образующихся около разведываемых или эксплуатируемых руд-

ных тел. При этом в первую очередь важно установить зональность строения ореолов путем подсчетов отношений содержаний.

Данные геохимического опробования верхних разведочных и эксплуатационных горизонтов и выявленные при этом геохимические критерии позволяют давать оценку перспектив рудносности нижних горизонтов.

Зональность строения эндогенных геохимических ореолов может быть установлена путем сопоставления абсолютных содержаний различных элементов на разных уровнях вертикального разреза ореола. Более показательны подсчеты отношений метропроцента отдельных элементов на разных уровнях вертикального разреза ореола. Величина метропроцента может характеризовать также количество привнесенного элемента, если при подсчетах исключить геохимический фон.

При вычислении отношений метропроцента содержания различных элементов в знаменатель помещаются данные о метропроценте содержания основного рудного компонента для данного месторождения, а в числитель — метропроцент содержания элемента, имеющего тенденцию к концентрации в надрудной части ореола. Например, для свинцово-цинковых месторождений зональность может проявляться при подсчете отношений ртути к свинцу, мышьяка и сурьмы к свинцу и цинку.

Данные о зональности ореолов и другие их особенности могут использоваться для направления разведочных работ, уточнения сети разведочных выработок и буровых скважин.

Выявленные при поисках на поверхности геохимические аномалии (эндогенные ореолы), оцененные положительно на основе геохимических данных, подлежат проверке горными выработками или буровыми скважинами с целью вскрытия предполагаемых рудных тел.

Учитывая, что до сих пор не выявлено еще геохимических критериев для прогноза глубины залегания скрытых рудных тел и их масштабов, участки с выявленными геохимическими аномалиями должны быть подвергнуты тщательному структурно-геологическому изучению, а также, в случае целесообразности, изучению с помощью геофизических методов. Это позволит выявить глубину залегания наиболее благоприятных для локализации оруденения участков рудоносных структур и вероятные масштабы этих участков. Эти данные, использованные в комплексе с геохимической характеристикой эндогенных ореолов, позволят более достоверно определить глубину вскрытия предполагаемого слепого рудного тела и место заложения буровой скважины.

Наиболее целесообразно в первую очередь проектировать заложение двух буровых скважин, которые должны вскрыть предполагаемое рудное тело на двух уровнях, например, 75 и 125 м, а также 100 и 150 м.

Проходка горных выработок на первой стадии проверки нецелесообразна за исключением случаев весьма неглубокого залегания скрытых рудных тел (10—25 м). Их следует проектировать, в случае необходимости, после вскрытия рудных тел, буровыми скважинами.

Керн скважин, которые бурятся для вскрытия предполагаемых на глубине рудных тел, должен подвергаться геохимическому опробованию, так как при этом могут быть получены важные данные, позволяющие наблюдать распределение элементов в вертикальном разрезе ореола.

Объем буровых работ, затрачиваемый при проверке геохимической аномалии (эндогенного геохимического ореола), на первой стадии должен быть минимальным и обеспечивать лишь вскрытие рудных тел (две, максимум три, скважины), а также выяснение состава и качества руд (предварительные данные). Прослеживание же и оконтуривание выявленных рудных тел с учетом их масштабов целесообразно поручить специальной разведочной партии.

С. В. Григорян

(Геолого-геохимический
трест)

ОБ ИЗМЕНЕНИИ С ГЛУБИНОЙ ХАРАКТЕРА КОРРЕЛЯЦИОННЫХ СВЯЗЕЙ СОДЕРЖАНИЙ ЭЛЕМЕНТОВ В ЭНДОГЕННЫХ ОРЕОЛАХ

Из опубликованных за последнее время работ известно, что вокруг рудных тел многих гидротермальных месторождений образуются эндогенные ореолы рудных элементов. Ореолы многих рудных элементов по размерам, как правило, превосходят рудные тела, особенно по восстанию рудных тел. Этим и определяется практическая ценность ореолов, используемых в качестве индикаторов скрытых рудных тел.

Как показывает опыт изучения эндогенных ореолов, последние, как правило, окаймляют рудные тела и одинаково интенсивно развиваются как выше, так и ниже рудных тел. Поэтому при использовании ореолов для обнаружения скрытых рудных тел очень важно определить, какие части ореолов выявлены в результате геохимической съемки. Это могут быть надрудные части ореолов, связанные с залегающим на глубине рудным телом или группой тел, или же подрудные части ореолов. В последнем случае рудное тело, с которыми эти ореолы связаны, уже смыто эрозией. Поэтому практика поисковых работ

требует выявления критериев, позволяющих достаточно надежно отличить надрудные части ореолов от подрудных.

В настоящее время при решении указанной задачи используется установленная для ряда гидротермальных месторождений вертикальная зональность, обусловленная избирательным накоплением в верхних частях ореолов некоторых химических элементов. Так, например, на ряде урановых месторождений в верхних частях первичных ореолов устанавливаются повышенные концентрации свинца (Каблуков, Вертепов, 1960). Этот признак успешно используется при оценке выявленных ореолов.

На некоторых полиметаллических месторождениях таким элементом — индикатором зональности служит мышьяк, образующий своеобразные «шапки» полей высоких концентраций надрудными телами (Янишевский, Григорян, 1963).

Однако этот признак не всегда позволяет успешно решать указанную выше задачу, так как не для всех месторождений устанавливается достаточно контрастно выраженная зональность, которую можно было бы использовать для отличия надрудных частей ореолов от подрудных. Поэтому в настоящее время выявление дополнительных критериев отличия надрудных частей ореолов от подрудных является одной из важных задач, стоящих перед исследователями, изучающими закономерности формирования эндогенных геохимических ореолов и возможностей их использования при поисках.

Проведенное нами на некоторых гидротермальных месторождениях изучение корреляционных связей в их эндогенных ореолах показывает, что в ряде случаев, по данным корреляционного анализа, удается надрудные части ореолов отличить от подрудных.

Для изучения корреляционных связей между содержаниями интересующих элементов вычислялись величины коэффициентов корреляции. Широко известные методы определения корреляционных связей между различными варьирующими величинами применимы для данных количественного анализа. Эндогенные ореолы при изучении рудных месторождений изучались в основном по данным полуколичественного спектрального анализа, поэтому мы пользовались методикой определения порядковой корреляции, предложенной для данных полуколичественного спектрального анализа Литч菲尔дом и Виллоксоном (1955).

Эта методика отличается простотой и может быть использована для определения корреляционных связей между варьирующими величинами независимо от функции их распределения. Сущность этого метода состоит в том, что содержания интересующей пары элементов в исследуемых пробах заменяются порядковыми номерами (пробы нумеруются по возрастанию в них содержания каждого из исследуемой пары элементов), затем определяется сумма квадратов разностей порядковых

номеров элементов. Вычисление коэффициента порядковой корреляции производится по формуле

$$R_n = 1 - \frac{6 \sum (\Delta^2)}{n(n^2 - 1)},$$

где

$\Sigma (\Delta^2)$ — сумма квадратов разностей порядковых номеров;
 n — количество проб, участвующих в подсчете.

Значимость полученных величин коэффициента корреляции проверяется по формуле Ван дер Вардена, 1960

$$(R) \geq \frac{Z(1-q)}{\sqrt{n-1}},$$

где

Z — квантиль, соответствующий вероятности;
 q — уровень значимости.

Существенность величин коэффициента корреляции нами проверялась с 5%-ным уровнем значимости.

Корреляционные связи содержаний элементов в их эндогенных ореолах нами изучались на скарново-полиметаллическом свинцово-цинковом и скарново-вольфрамовом месторождениях Средней Азии.

Из скарново-полиметаллических месторождений изучались два месторождения: Новый Камарсай и Шевчуковское (Канская группа месторождений).

Месторождение Новый Камарсай залегает в скарнированных известняках близ контакта с гранодиоритами. Рудные тела месторождения приурочены к местам пересечения и причленения различно ориентированных дизьюнктивных нарушений. Мощность рудных тел в среднем составляет 2—3 м, падение крутые на север (80—85°). Эндогенные ореолы химических элементов были изучены по вертикальным поперечным разрезам через рудные тела. На этом месторождении рудные тела разведочными выработками не прослежены до полного выклинивания, и поэтому подрудные ореолы нами были исследованы на месторождении Шевчуковское, расположенном в 3 км от Нового Камарсая.

Как показала обработка данных геохимического опробования рудных тел и вмещающих пород, вокруг рудных тел месторождения Н. Камарсай существуют достаточно широкие и протяженные ореолы свинца, цинка, серебра, мышьяка. Максимальные концентрации свинца, цинка, серебра и кадмия, как правило, устанавливаются в пределах рудных тел.

По мере удаления от рудных тел в стороны концентрации этих элементов закономерно уменьшаются. В отличие от указанных элементов максимальной концентрацией мышьяка характе-

Таблица I

элементов-индикаторов скарново-полиметаллических рудных тел

Части ореолов	Месторождение	Выработка	Пары			
			Pb—Zn	Pb—Cu	Pb—Ag	Pb—As
Надрудные	Новый Камарсай	Скв. 148	+0,8	—	+0,72	+0,72
Рудные	Шевчуковское	Скв. 149	+0,73	—	+0,87	—
		123	+0,7	—	+0,77	+0,4
		I горизонт, скв. 55	+0,95	+0,7	+0,92	+0,55
		II горизонт, I квершлаг	+0,72	+0,76	+0,87	+0,70
Подрудные	Шевчуковское	Скв. 225	+0,15	+0,05	+0,68	+0,05
		III горизонт, скв. 224	+0,64	+0,4	+0,48	—
		Скв. 222	+0,48	+0,47	+0,62	+0,35
		Скв. 223	+0,15	-0,05	+0,05	+0,25
IV горизонт	Шевчуковское	Скв. 226	+0,2	-0,2	+0,15	-0,1
		265	+0,1	+0,28	+0,3	+0,15
		262	+0,05	+0,61	+0,86	+0,05
		263	-0,1	+0,5	+0,72	+0,15
		264	-0,7	+0,1	—	-0,55

ризуются надрудные части ореолов. Максимальная ширина ореола мышьяка также устанавливается в надрудной части. На уровне рудных тел ширина ореола мышьяка резко уменьшается, аномальная концентрация мышьяка обнаруживается всего лишь в нескольких пробах. Поэтому по этим скважинам выяснить корреляционные связи мышьяка с другими элементами не удалось. Корреляционные связи содержаний мышьяка и других элементов в ореолах, развитых на уровне рудных тел и в подрудных частях, изучались на месторождении Шевчуковское, где ореолы мышьяка интенсивнее, чем на Новом Камарсай. Причина этого, очевидно, состоит в том, что на месторождении Шевчуковское эндогенные ореолы расположены вокруг нескольких

	коррелируемых элементов							Примечание
	Zn—Cu	Zn—Ag	Zn—As	Cu—Ag	Cu—As	Ag—As	Zn—Cd	
—	+0,53	+0,63	—	—	—	+0,64	+0,57	Отсутствуют ореолы меди
—	+0,5	—	—	—	—	—	+0,8	То же
+0,75	+0,76	+0,65	+0,78	+0,84	+0,73	+0,73	+0,78	
+0,88	+0,88	+0,94	+0,80	+0,81	+0,74	+0,91		
+0,78	+0,46	+0,60	+0,64	+0,54	+0,44	+0,44	+0,91	Подчеркнуты значения не обнаружившие коренную связь
0,51	+0,60	—	0,61	—	—	—	—	Ореолы мышьяка и кадмия отсутствуют
+0,74	+0,66	+0,54	+0,65	0,3	+0,38	—	—	Ореол кадмия отсутствует
+0,60	+0,48	+0,48	+0,25	+0,5	+0,25	—	—	
+0,55	+0,15	+0,4	-0,1	+0,05	-0,05	—	—	Ореол кадмия отсутствует
+0,3	+0,6	+0,81	+0,15	+0,15	+0,78	—	—	
+0,3	-0,1	+0,05	+0,5	+0,05	-0,05	+0,86		
+0,3	+0,3	+0,1	+0,1	+0,5	-0,05	—	—	
+0,5	—	+0,87	—	+0,25	—	—	—	Ореолы кадмия и серебра отсутствуют

сближенных рудных тел. По-видимому, более интенсивные ореолы мышьяка образовались в результате суммирования ореолов, связанных с этими сближенными рудными телами. Аналогичная картина наблюдается с ореолом меди. На месторождении Новый Камарсай ореол меди практически отсутствует, тогда как на месторождении Шевчуковское он имеет значительные размеры и достаточно интенсивный. Следует однако отметить, что и на месторождении Шевчуковское как в подрудных частях ореолов, так и на уровне их рудной части по отдельным выработкам интенсивность ореолов мышьяка и кадмия настолько слаба, что их нельзя использовать для корреляционного анализа. Ниже (табл. 1) приведены величины коэффициента

порядковой корреляции для различных пар элементов-индикаторов. В таблице выделены надрудные, рудные и подрудные части ореолов. В рудной части ореолов, в свою очередь, выделены верхние части, соответствующие верхним частям рудных тел, а также нижние части, соответствующие корневым частям рудных тел.

Как видно, в надрудных частях, а также на уровне верхних частей рудных тел между содержаниями элементом-индикаторов в их ореолах во всех случаях устанавливается существенно положительная корреляционная связь. На уровне корневых частей рудных тел подобная связь выявляется лишь для некоторых пар элементов. В большинстве же случаев выявленная связь является несущественной (оценка с 5%-ным уровнем значимости).

В подрудных частях существенно корреляционная связь выявлена только для пары цинк — кадмий, а также в двух случаях для пары свинец — серебро. Такая корреляционная связь для указанных пар элементов является отражением форм нахождения этих элементов в рудах и окружающих их первичных ореолах. Основным носителем серебра в ореолах является галенит, а кадмия — сфалерит.

Для других пар элементов выявленная корреляционная связь является несущественной. В ряде случаев устанавливается даже отрицательная корреляционная связь (пара свинец — цинк).

Таким образом, представляется возможным отличить надрудные части ореолов от подрудных по характеру корреляционных связей между содержаниями отдельных элементов в их эндогенных ореолах.

Обращает на себя внимание тот факт, что изменение характера корреляционной связи с глубиной для различных пар элементов происходит по разному. Наиболее чувствительными к изменению глубины являются пары свинец — цинк (+0,8 — в надрудных частях до -0,7 — в подрудных), свинец — мышьяк (+0,72 до -0,55), а также серебро — мышьяк и цинк — серебро. Естественно, что для рассматриваемых месторождений эти пары будут являться наиболее надежными индикаторами определения уровня среза ореолов.

Характер корреляционных связей содержаний таких пар элементов, как цинк — кадмий и свинец — серебро, в силу их исключительной геохимической близости с глубиной не меняется, и поэтому эти пары едва ли могут служить индикаторами уровня среза ореолов.

Аналогичные описанным выше исследования корреляционных связей между содержаниями различных элементов-индикаторов проводились на свинцово-цинковом месторождении Восточный Канимансур.

Месторождение залегает в кислых эффузивах верхнекаменоугольного возраста. Рудные тела преимущественно гале-

нит-сфалеритового состава приурочены к крутопадающим дизъюнктивным нарушениям. Окружающие их эндогенные ореолы химических элементов изучались по вертикальным поперечным разрезам, составленным по данным разведочных скважин. В результате обработки данных геохимического опробования керна разведочных скважин, а также коренных пород на поверхности было установлено, что вокруг рудных тел достаточно широкие и протяженные ореолы образуют свинец, цинк, медь и серебро.

Разведочными работами подрудные части ореолов на этом месторождении не вскрыты, и поэтому мы вынуждены ограничиться рассмотрением характера корреляционных связей содержаний элементов в ореолах, развитых на уровне рудных тел и в надрудных частях ореолов (табл. 2).

Несмотря на отсутствие данных о корреляционных связях содержаний элементов-индикаторов в подрудных частях, отчетливо выявляется указанная выше закономерность ослабления с глубиной силы корреляционной связи между содержаниями элементов-индикаторов. В надрудных частях во всех случаях устанавливается существенно положительная корреляционная связь. Такая же связь характерна и для ореолов, развитых на уровне верхних частей рудных тел. В ореолах, развитых на уровне нижних частей рудных тел, существенно положительная корреляционная связь между содержаниями элементов-индикаторов выявляется в редких случаях. Ореолы, развитые на уровне средних частей рудных тел, по характеру корреляционных связей занимают промежуточное положение.

Примечательно, что указанное закономерное изменение с глубиной характера корреляционных связей содержаний элементов-индикаторов проявляется даже по одной, отдельно взятой скважине. В табл. 2 приведены величины коэффициента корреляции, вычисленные по результатам опробования керна скв. 292. Как видно, верхняя половина скважины, вскрывающей верхние части ореолов, характеризуется, как правило, существенно положительной корреляционной связью, а по нижней части скважины, соответствующей более глубоким горизонтам ореолов, существенно положительная связь устанавливается только для пары свинец — цинк.

Исследование особенностей корреляционных зависимостей содержаний элементов-индикаторов в эндогенных ореолах вокруг скарново-шеелитовых рудных тел (месторождение Чорух-Дайрон) привело к результатам, аналогичным описанным выше.

Рудные тела месторождения представлены крутопадающими трещинными зонами близширотного — северо-восточного простирания, заleckенными кварц-шеелитовой и кварц-молибденитовой минерализацией. Вмещающие рудные тела гранитоиды интенсивно альбитизированы и скаполитизированы.

Таблица 2

Величины коэффициентов порядковой корреляции содержаний элементов-индикаторов свинцово-цинковых рудных тел (м-ние В. Канимансур)

Части ореолов	Разрез	Выработка	Пары коррелируемых элементов						Примечание
			Pb-Zn	Pb-Cu	Pb-Ag	Zn-Cu	Zn-Ag	Cu-Ag	
Надрудные	I-I	Скв. 313	+0,53	+0,65	+0,64	+0,62	0,36	+0,88	
	II-II	Канава 402, поверхность	+0,78	—	+0,61	—	+0,58	—	Ореолы мели отсутствуют
	III-III	Скв. 323	+0,65	0,64	+0,76	+0,48	+0,61	+0,80	
Верхние части рудных тел	I-I	Скв. 272	+0,41	+0,70	+0,42	+0,38	+0,3	+0,61	Подчеркнуты неизучимые величины
	II-II	Скв. 328	+0,34	+0,46	+0,42	+0,24	+0,61	+0,45	
Середина	I-I	Скв. 292, верхняя часть	+0,55	+0,28	+0,28	+0,45	+0,47	+0,60	
	II-II	Скв. 292, нижняя часть	+0,61	0,00	+0,31	+0,12	+0,09	-0,07	
Нижние части рудных тел	I-I	Скв. 317	+0,32	+0,30	+0,45	+0,32	+0,03	-0,1	
	II-II	—	—	—	—	—	—	—	Ореол цинка отсутствует

Воробьев Юрий Ильинич

Вокруг рудных тел месторождения были выявлены эндогенные ореолы сравнительно ограниченного числа элементов — молибдена, меди, свинца и цинка. Ореол основного полезного компонента руд — вольфрама из-за недостаточной чувствительности спектрального анализа не был оконтурен.

В табл. 3 приведены величины коэффициентов корреляции содержаний элементов-индикаторов, вычисленных по ореолам месторождения Чорух-Дайрон.

Таблица 3

Величины коэффициента порядковой корреляции содержаний элементов-индикаторов скарново-редкометальных рудных тел (месторождение Чорух-Дайрон)

Часть ореола	Номер скважин	Пары коррелируемых элементов						Примечание
		Pb-Zn	Pb-Cu	Pb-Mo	Zn-Cu	Zn-Cu	Cu-Mo	
Надрудная . .	381	+0,90	+0,88	+0,55	+0,78	+0,55	+0,64	
Рудная . .	388	+0,69	+0,68	+0,5	+0,5	+0,78	+0,1	
Подрудная . .	391	—	—0,3	—0,1	—	—	+0,5	Ореол цинка отсутствует

Как видно, надрудные части ореолов, а также ореолы на уровне рудных тел отличаются существенно положительной корреляционной связью между содержаниями элементов, тогда как для подрудных ореолов такая закономерность не характерна.

Таким образом, изложенное выше показывает, что в эндогенных ореолах некоторых гидротермальных месторождений сверху вниз закономерно меняется характер и сила корреляционной связи между содержаниями ряда элементов-индикаторов. Эта закономерность может быть использована в практике геохимических методов поисков рудных месторождений для отличия надрудных частей ореолов от подрудных.

Исследования корреляционных связей между содержаниями различных элементов-индикаторов следует продолжать с целью проверки универсальности описанной выше закономерности, а также для выявления новых пар элементов-индикаторов, характер корреляционных связей которых отличается высокой контрастностью изменения по вертикали. Эти пары элементов могут служить наиболее надежными индикаторами глубины среза ореолов.

ЛИТЕРАТУРА

- Ван дер Варден. Математическая статистика. ИЛ, 1960.
Каблуков А. Д., Вертенов Г. И. Ореолы рассеяния элементов вокруг урановых рудных тел. «Геология рудных месторождений», 1960, № 2.
Янишевский Е. М., Григорян С. В. и др. Эндогенные ореолы рассеяния некоторых гидротермальных месторождений. Госгеолтехиздат, 1963.
Litchfield J., Wilcoxon F. The Rank Correlation method. Analyt. Chemistry, p. 299, 1955.

Н. В. Тихонова, И. А. Шрамко

(Центральная лаборатория
прикладной геохимии)

ОПЫТ РАЗРАБОТКИ ГИДРОГЕОХИМИЧЕСКОГО МЕТОДА ПОИСКОВ МЕСТОРОЖДЕНИЙ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Гидрохимический метод поисков месторождений полезных ископаемых наряду с другими геохимическими методами находит в последнее время все более широкое применение как одно из средств повышения эффективности геологопоисковых и геологоразведочных работ. Применение его в общем комплексе геологопоисковых работ позволило выявить новые рудопроявления, расположенные в закрытых районах.

Присутствие в природных водах микроколичеств некоторых редких элементов позволило приступить к практической попытке разработать методику гидрохимических поисков месторождений этих элементов.

В течение ряда лет на примере нескольких известных месторождений редких металлов проводилось детальное изучение первичных и вторичных геохимических ореолов некоторых редких элементов. В качестве таких месторождений — эталонов были обследованы: поле редкometальных пегматитов, массивы литионит-амазонит-альбитовых и мусковит-альбитовых апогрантов, расположенные в различных районах Сибири.

Основной целью поставленных работ являлась разработка методики комплексных геохимических поисков месторождений редких металлов, связанных с гранитными интрузиями мезозойского возраста, а также выявление эффективности и определение глубинности гидрохимического метода.

Определяющими факторами для выбора объектов являлись: хорошая геологическая изученность месторождения, благоприятные физико-географические и гидрохимические условия района, наличие слепых рудных тел, а также достаточно крупные запасы одного или нескольких редких элементов (тантал, ниобий, бериллий), при наличии комплекса ряда других сопутствующих элементов, таких, как литий, рубидий, цезий, бор, фтор и т. п.

Сущность проводившихся исследований сводилась к изучению общих гидрохимических условий районов, опробованию всех видов природных вод с основным упором на поверхностные водотоки как наиболее доступные наблюдению; анализу природных вод, как на общий солевой состав, так и на содержание в них микроэлементов-индикаторов (Be, Nb, F, Sr, Li, Rb, Cs, Mo, W) и последующей связке полученных результатов с результатами других видов геохимических исследований.

Принцип проведения гидрохимических исследований основывался на возможности разложения в зоне гипергенеза редкometальных минералов с образованием воднорастворимых солевых комплексов и последующем формировании подвижных водных ореолов или потоков рассеяния, распространяющихся по потоку подземных и поверхностных вод вокруг месторождений и изменяющих свои очертания и характер в зависимости от климатических факторов. Поскольку естественные выходы подземных вод в обследованных нами районах весьма малочисленны и основное внимание было удалено изучению поверхностных вод, мы считаем более правильным термин «водные потоки рассеяния». Для выяснения условий переноса и отложения микроэлементов производился отбор донных отложений водотоков.

Анализы отобранных проб воды на определение общего солевого состава, а также на содержание в них ниobia, молибдена, фтора и суммы тяжелых металлов проводились в полевой лаборатории, в ней же производилось концентрирование вод для определения бериллия и редких щелочей.

Следует отметить, что после многочисленных экспериментов для получения концентратов бериллия нами был признан наиболее эффективным метод сросаждения с сульфидом кадмия, поскольку он дает большую полноту сосаждения по сравнению с другими методами.

Из полученных концентратов бериллий определялся спектрально, а редкие щелочи калий и натрий методом фотометрии пламени. Все определения производились только количественно.

Расстояние между точками отбора проб по водотокам равнялось в среднем 500—600 м со сгущением в отдельных случаях до 100—200 м.

Все обследованные районы в гидрохимическом отношении представляют собой раскрытые и хорошо промытые структуры, находящиеся в зонах интенсивного водообмена на территории, для которой характерны черты восточно-сибирского и отчасти монгольского климатов.

Значительная расчлененность рельефа, благоприятные условия для инфильтрации, обусловливающие большую подвижность природных вод, в сочетании с атмосферными осадками, выпадающими в период оттаивания сезонной мерзлоты, оказывают определяющее влияние на формирование ультрапресных вод.

Таблица 1

График солевого состава природных вод
(по Шрамко И. А.)

Катионы	Анионы Группы							
	HCO ₃ ⁻	HCO ₃ ⁻ +Cl ⁻	HCO ₃ ⁻ +SO ₄ ²⁻	SO ₄ ²⁻	SO ₄ ²⁻ +HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻ +Cl ⁻	Cl ⁻	Cl ⁻ +HCO ₃ ⁻
Ca ⁺⁺								
Ca ⁺⁺ +Mg ⁺⁺								
Ca ⁺⁺ +Na ⁺								
Na ⁺								
Na ⁺ +Ca ⁺⁺								
Na ⁺ +Mg ⁺⁺								
Mg ⁺⁺								
Mg ⁺⁺ +Ca ⁺⁺								
Mg ⁺⁺ +Na ⁺								

собой возможные комбинации между главными и подчиненными анионами и катионами.

Следует подчеркнуть, что предполагаемая система отнюдь не претендует на универсальность, однако разделение на ее основе вод по классам полностью исключает влияние первичной минерализации привносимой атмосферными осадками, и позволяет (до некоторой степени) в зависимости от общего солевого состава судить о химико-минералогическом составе водовмещающих пород. Применение этой системы при обработке результатов анализов вод, отобранных в районах развития водовмещающих пород различного состава подтвердило ее пригодность для построения карт химизма природных вод. Так, например, на общем фоне развития вод гидрокарбонатного состава резко выделяются участки сульфатных вод, тяготеющие к рудным полям двух известных вольфрамовых месторождений. Состав вод здесь сульфатно-гидрокарбонатно-кальциево-натриевый или сульфатно-гидрокарбонатно-натриево-кальциевый. Это связано, во-первых, с широко развитой здесь сульфидной минерализацией и большим количеством пирита в составе рудных жил и их первичных геохимических ореолов и, во-вторых, с интенсивной альбитизацией вмещающих пород.

Формирование общесолевого состава происходит в основном за счет растворения соединений вторичного солевого комплекса, образующегося в горных породах в результате процессов физико-химического и биологического выветривания.

Определяющими ионами общего солевого состава являются Ca⁺⁺ и HCO₃⁻. Общее изменение минерализации подземных и поверхностных вод идет от водоразделов к устьям долин, от местных областей питания к областям циркуляции и разгрузки. Величина минерализации колеблется от 20—30 до 350—400 мг/л с преобладанием 50—120 мг/л и только в зонах глубокой циркуляции и застоя повышается до 600—1000 мг/л.

Увеличение минерализации природных вод происходит за счет роста содержания ионов гидрокарбоната, сульфата, кальция, магния, натрия. Изменение содержания ионов калия и хлора чисто и практически не оказывает никакого влияния на величину и характер минерализации вод.

Для построения карт химизма природных вод нами с 1961 г. применялась собственная классификация, в основу которой положены принципы, предложенные Алекиным О. А., Бродским А. А. и Щукаревым С. А.

Основной причиной применения предлагаемой классификации при широких площадных гидрохимических исследованиях была потребность устранить влияние первичной минерализации, привносимой атмосферными осадками и выделение чистых классов вод, ионный состав которых зависит в первую очередь от химико-минералогического состава водовмещающих пород. Для отнесения вод к тому или иному типу использовалась общепринятая формула солевого состава. Компоненты, содержание которых составляло менее 10 мг-экв (при 50% мг-экв форме пересчета) при наименовании типа вод не учитывались.

По предлагаемой классификации все природные воды по содержанию в них главнейших ионов могут быть разделены на 81 класс, которые в свою очередь по анионному и катионному составам делятся на 6 групп: 1) гидрокарбонатные; 2) сульфатные; 3) хлоридные; 4) кальциевые; 5) натриевые; 6) магниевые. Каждая из групп делится на 3 подгруппы по 9 классов в каждой (табл. 1).

Первая подгруппа в вертикальных рядах является одноанионной, или главной, две последующие — двуханионные, или подчиненные.

Также и в горизонтальных рядах — первая однокатионная, или главная, а две последующие — двухкатионные, или подчиненные.

Одноанионные и однокатионные группы являются основными и в сочетании между собой образуют 9 чистых классов вод. Остальные 72 класса являются смешанными и представляют

На площади развития осадочных отложений, подвергающихся интенсивному метаморфизму, воды обычно имеют гидрокарбонатно-сульфатно-кальциево-натриевый или гидрокарбонатно-сульфатно-натриево-кальциевый состав. Наибольшим развитием пользуются бессульфатные воды гидрокарбонатно-кальциево-магниевого состава, характерные для интенсивно промытых гидрологических структур. Эти воды связаны как с осадочными породами мезозоя, так и с гранитоидами среднегорного возраста.

Четких и определенных закономерностей в изменении содержания редких элементов в зависимости от компонентов общего солевого состава не установлено, хотя в отдельных пробах наблюдается совпадение аномально высоких содержаний бериллия и фтора с резким увеличением содержания натрия и сульфат-иона.

Чрезвычайно слабая изученность вопроса о характере и форме перехода из минералов в водный раствор большинства редких элементов не позволяет в настоящее время отчетливо охарактеризовать механизм процессов, протекающих в зоне гипергенеза редкометальных месторождений при образовании водорастворимых солей редких металлов и последующем образовании водных потоков рассеивания.

Процесс выноса может происходить двояким образом. Во-первых, с коренным изменением структуры и состава первичного минерала-источника и образованием на его основе нового минерала или минеральной ассоциации, не способных в дальнейшем к насыщению природных вод данным микроэлементом (например, сподумен-монтмориллонит-каолинит). Во-вторых, без изменения структуры минерала источника, но с выносом в результате обменных реакций или электрохимических процессов какого-либо микроэлемента и заменой его компонентом макроСостава природной воды. Эти процессы могут идти при непосредственном омывании водами рудных минералов эндогенных геохимических ореолов при глубоком залегании рудных тел или путем контакта вод с рудной минерализацией узких рудопроявлений.

Это происходит также и при растворении вторичных рудных минералов, образовавшихся или образующихся в настоящее время в зоне гипергенеза как собственно месторождений, так и их первичных ореолов. По-видимому, может иметь место и вынос легкорастворимых соединений из древних зон гипергенеза, сформировавшегося в предшествующие геологические периоды при более благоприятных для этого процесса климатических условиях.

Представляет интерес установленный нами факт формирования водных ореолов за счет растворения сезонных скоплений водорастворимых солей микроэлементов-индикаторов, обра-

зующихся у временных геохимических барьеров при резкой смене физико-химических условий.

Такое накопление в условиях Сибири может происходить в начальный период теплого времени года, когда испарение во много раз превышает количество выпадающих и инфильтрующихся осадков, а запасов влаги, накопленной в почве, явно недостаточно для переноса микроэлементов на значительные расстояния и последующего выноса их в поверхностную сеть. Происходящая при подземном испарении концентрация растворов приводит к образованию временных скоплений микроэлементов. В период дождей происходит резкое повышение водности пород, а также связанные с ним растворение и вынос водорастворимых соединений микроэлементов. Примером этого могут служить имевшие место случаи обнаружения в период дождей нескольких гидрогохимических аномалий, которые в засушливый период совершенно не проявляются.

Характерно, что в обследованных нами районах изменения в величинах общей минерализации поверхностных вод, как правило, не оказывают сколько-нибудь заметного влияния на содержание микроэлементов-индикаторов.

Установленными нашими работами колебания содержаний микроэлементо-индикаторов редкометальных месторождений в природных водах приводятся в табл. 2.

Как видно из приведенной таблицы, аномальные содержания наиболее характерных микроэлементов превышают фоновые в основном от 3 до 20 раз с возрастанием в отдельных случаях до сотен раз.

Это свидетельствует о достаточной контрастности ореольных вод месторождений на общем фоне.

Для математического обоснования полученных аналитических данных нами были сделаны попытки вывести корреляционные зависимости как между отдельными микроэлементами, так и между элементами-индикаторами и компонентами общей минерализации с предварительным установлением закона распределения отдельно для районов рудопроявлений и фоновых участков.

Обнадеживающие результаты были получены при изучении взаимосвязи фтора и бериллия (коэффициент корреляции=0,6), а также Li и Be (коэффициент корреляции=0,48). Кроме того, было произведено математическое обоснование вероятности появления конкретных значений содержания микроэлементов-индикаторов как на месторождениях, так и на безрудных участках.

Так, например, для наиболее хорошо изученного месторождения tantalа, приуроченного к массиву литионит-амазонит-альбитовых апогранитов, выявлены следующие особенности распределения элементов-индикаторов (табл. 3).

Таблица 2

Содержание некоторых микроэлементов в водах районов редкометальных месторождений

Элемент	Содержание, г/л	
	фоновое	аномальное в районе месторождения
Литий	5—20	40—60
Бериллий	0,04—0,10	0,4—0,8
Ниобий	1,0	1,5—2,2
Фтор	200—500	1000—4000
Молибден	Сл.—0,6	20—30
Сумма тяжелых металлов	5—10	20—100

Таблица 3

Распределение содержания микроэлементов на участках месторождений и безрудных участках

Элемент	Фоновое		Аномальное	
	процент встречаемости	содержание, г/л	процент встречаемости	содержание, г/л
Бериллий	91	0,04—0,09	64	0,10—0,40
Ниобий	44	<1,0	67	1,0—1,5
Сумма металлов . . .	60	5—8	58,5	10—15
Фтор	45	0—200	64	600—2000

На основе вышеизложенного можно сделать следующие предварительные выводы.

Доступные количественному определению в природных водах элементы-индикаторы по миграционным способностям могут быть разделены на следующие основные четыре типа:

1. Легкомигрирующие, образующие водно-растворимые комплексы и содержащиеся в природных водах от десятков до сотен и иногда тысяч микрограмм на літр (F, Li, Rb, Cs и т. д.).

2. Легкомигрирующие, образующие довольно хорошо растворимые комплексы и содержащиеся в природных водах от сотых долей до единиц, а в редких случаях до десятков микрограмм на літр (Be, Ti, Mo).

3. Трудномигрирующие, образующие неустойчивые жидкые ореолы рассеяния и содержащиеся в природных водах в пределах первого десятка микрограмм на літр (Nb).

4. Трудномигрирующие, до настоящего времени в природных водах практически не обнаруженные (Ta).

По характеру образуемых водных ореолов рассеяния перечисленные выше элементы делятся на следующие группы:

1. Образующие обширные водные ореолы и потоки рассеяния, прослеживающиеся на расстояния от 500—600 м до первых километров от источника насыщения (F, Li, Ti). Двигаясь по водоносным породам в неизмененных физико-химических условиях, эти элементы, очевидно, могут мигрировать на весьма значительные расстояния от источника насыщения.

2. Образующие локальные водные ореолы рассеяния, прослеживающиеся на расстояния от 200 до 500 м от источника насыщения (Be, Mo, Σ т. д.). Эти микроэлементы в условиях застойных вод зоны глубокой циркуляции могут образовывать ложные гидрохимические аномалии.

3. Образующие локальные водные ореолы и потоки рассеяния, которые прослеживаются на расстоянии до 200 м от источника насыщения (Nb и Pb); появление ложных аномалий, мало вероятно.

4. В эту группу входят элементы, в отношении распределения которых в природных водах известных месторождений до настоящего времени не установлено каких-либо определенных закономерностей (Rb и Cs), или же элементы, существование жидких ореолов рассеяния которых пока достоверно не установлено (Ta).

Кроме перечисленных выше микроэлементов при гидрохимических поисках в качестве косвенных поисковых признаков могут быть использованы резкие изменения содержаний ионов Na^+ и SO_4^{2-} , а также изменение значений pH. Предыдущими работами установлено, что повышение содержания Na^+ в природных водах обычно связано с процессами альбитизации, развитыми в гранитах и их дериватах, а повышение содержания SO_4^{2-} и снижение значений pH связано с сульфидной минерализацией.

Метод поисков месторождений редких элементов (Ta, Nb, Be, Li, Rb, Cs) является одним из прогрессивных геохимических методов. Характерной чертой его является возможность проведения поисков месторождений редких элементов, не создающих жидких ореолов рассеяния, в частности Ta, по ореолам сопутствующих элементов.

Как показывает опыт, наиболее рационально проведение гидрохимических поисков в масштабе от 1 : 200 000 и крупнее, причем наибольший эффект может быть получен при масштабе 1 : 50 000 с детализацией перспективных участков до 1 : 10 000.

Лучшим периодом для проведения гидрохимических поисков в условиях Сибири является конец лета и осень, т. е. время, когда происходит полное протаивание деятельного слоя и наблюдению становятся доступны более глубокие водоносные горизонты. В Сибири этот период приходится на конец июля — первую декаду октября.

К числу положительных черт гидрохимического метода относится прежде всего возможность применения его в закрытых районах, при поисках слепых рудных тел, когда применение других методов затруднено и связано с большими затратами или же попросту невозможно.

Этот метод вполне применим в районах развития многолетней мерзлоты. Более того, в условиях сильной заболоченности, связанной с мерзлотой, он наряду с биогеохимией является наиболее эффективным и экономически выгодным. Как известно, литохимические методы поисков в этих условиях не эффективны.

Основным недостатком рассматриваемого метода является трудность интерпретации гидрохимических аномалий в связи с необходимостью учитывать большое количество геологических, гидрогеологических, структурных, физико-химических и других факторов.

А. Д. Канищев

(Территориальное
геологическое
управление)

О СВЯЗИ ГИДРОХИМИЧЕСКИХ АНОМАЛИЙ БЕРИЛЛИЯ С ПРОЯВЛЕНИЯМИ ЭНДОГЕННОЙ БЕРИЛЛИЕВОЙ МИНЕРАЛИЗАЦИИ (СИБИРЬ)

Работы проводились в районе среднегорья с резко континентальным климатом, наличием участков многолетней мерзлоты и густо развитой речной сетью, которая питается главным образом за счет атмосферных осадков, а также подземных вод. На 1 км² площади приходится в среднем 0,8 км долины речной сети. В год, большей частью летом, выпадает 300—350 мм осадков. Превышение вершин водоразделов над долинами достигает 500, редко 700 м.

Общая минерализация вод в большинстве случаев составляет 100 мг/л, редко больше. Воды ручьев и рек, размывающие граниты, имеют обычно гидрокарбонатно-хлоридно-натриевый состав; для сланцев характерны гидрокарбонатно-кальциево-магниевые воды.

По мнению П. А. Удодова, значение величины pH и содержание сульфат-иона в природных водах района не может служить поисковым признаком при поисках несульфидной минерализации. В частности, pH вод изменяется в зависимости от химической активности содержащих их горных пород: воды гранитов обычно кислые, кристаллических сланцев — слабокислые и нейтральные, песчаников и роговиков — слабощелочные и щелочные. Особо низкое значение pH—5,5—6,5 бывает у бо-

лотных вод, которые, кроме того, отличаются высокой общей минерализацией за счет содержания железа.

Наиболее характерными элементами, встречающимися в водах района, являются свинец, медь, цинк, титан и марганец, которые обнаружены более чем в 30% проб. В пределах потоков рассеяния зон бериллиевой минерализации, кроме того, выявлены серебро, барий, олово, никель и бериллий.

Всего П. А. Удодовым было выделено 4 участка гидрохимических аномалий берилля, на трех из которых впоследствии визуальными поисками была выявлена бериллиевая минерализация в коренных породах. Проверка выявленных аномалий осуществлена автором.

Аномалия № 1. Площадь аномалий равна 80 км². В пределах ее отобрано 52 гидрохимические пробы. Почти все пробы содержат свинец, медь, цинк, титан и марганец в количестве от 0,0002 до 0,0003 мг/л, реже — до 0,001 мг/л. Кроме того, примерно половина проб содержит (в мг/л): серебро — от 0,0001 до 0,0002, барий — 0,0001—0,0046, олово — 0,001—0,0003 и бериллий от 0,0002 до 0,0038. За пределами аномалии содержание этих элементов в водах резко падает, а в ряде случаев они не были обнаружены в исследуемых водах.

Содержание тяжелых металлов в сумме на участке аномалии чаще равно 0,001—0,003 мг/л в каждой пробе.

Проверка аномалий показала, что на ее территории (площадь 88 км²) большей своей частью расположен массив среднезернистых лейкократовых, часто альбитизированных гранитов. В альбитизированных гранитах содержится рассеянный берилл, а также берилл в виде мелких гнезд. Опробование пород массива по сетке 200×250 м показало, что более половины проб содержит от 0,003 до 0,05% берилля, в среднем — 0,005%. Содержание лития в этих же пробах составляет 0,03—0,1%.

Аномалия № 2 занимает площадь 15 км², в пределах ее отобрано 11 гидрохимических проб. Большинство их содержит медь, никель, титан и марганец в количестве от 0,0001 до 0,0009 мг/л; Всего обнаружен только в 4 пробах, где содержание его составляет 0,0002—0,0006 мг/л; свинец, цинк и барий содержатся менее чем в половине проб. Все тяжелые металлы в сумме составляют 0,0003—0,003 мг/л, а в одной пробе 0,028 мг/л.

Проверка показала, что примерно в центре участка, среди срогониковых сланцев и песчаников расположены два небольших массива: 1) крупнозернистых биотитовых гранитов (площадью менее 1 км²) и 2) белых интенсивно альбитизированных гранитов (площадью 0,6 км²). В альбитизированных гранитах (апогранитах) содержится берилл в миаролах, а также в виде мелкой вкрапленности. В некоторых пробах из альбитизированных гранитов и даек аплитовидных гранитов, кроме

того, отмечаются повышенные содержания Ta_2O_5 (до 0,0021%), висмута и цинка (до 0,02%).

Аномалия № 3. Во всех 6 пробах, отобранных по аномалии площадью в 4 км², обнаружены свинец, медь, барий, титан и марганец в количестве от 0,0002 до 0,0005 мг/л. В одной пробе содержатся следы берилля, а в другой, взятой из ледникового озера у подножья кара, содержание берилля составляет 0,0002 мг/л. Содержание тяжелых металлов в сумме варьирует в пределах 0,0011—0,0020 мг/л.

При обследовании аномалии на площади 1,5—2 км² среди мигматитов обнаружены маломощные пегматитовые жилы, содержащие берилл. Особенно много таких жил в обрыве, у подножья которого расположено опробованное озеро.

Приведенные данные свидетельствуют об эффективности гидрохимического метода для выделения площадей, перспективных в отношении месторождений берилля и, возможно, тантала.

ПЕРЕВОДЫ

Г. Варрен, Р. Делаволт

МЕДЬ, ЛЕГКО ИЗВЛЕКАЕМАЯ ИЗ ИЗВЕРЖЕННЫХ ПОРОД, КАК КРИТЕРИЙ ПРИ ПОИСКАХ

H. Warren, R. Delavault Economic Geology 1959, vol 54, № 7

История исследований. Ловеринг со своими коллегами (Lovering, 1948) изучал содержание тяжелых металлов (которые можно экстрагировать слабыми реагентами из пород) вблизи рудных тел. При этом наряду со слабым раствором уксусной кислоты использовалась царская водка. В обоих случаях количество экстрагированных тяжелых металлов было незначительным. Задача проводившихся экспериментов заключалась в том, чтобы избежать разрушения силикатных минералов, часть которых содержит в своих кристаллических решетках определимое количество меди.

Процесс экстракции. Если предположить, что эндогенный ореол рудного месторождения должен содержать сульфиды, окиси или силикаты тяжелых металлов, присутствующие в виде микроскопических частиц, применяется реагент, способный воздействовать на такие соединения, даже с риском растворения небольшого количества тяжелого металла из основных породообразующих силикатов. Для этой цели наилучшим растворителем является, по-видимому, царская водка. Как показали эксперименты, лишь небольшое количество (несколько

г/т) меди извлекается из магматических пород, с которыми не связана рудная минерализация.

Процесс опробования. Совершенно очевидно, что невозможно опробовать вмещающие породы тем же способом, что и низкосортные руды. Таким образом, проблема опробования сама по себе представляет предмет изучения. Для того чтобы уменьшить риск неправильного отбора пробы для исследования участка вмещающих пород, мы обычно отбирали несколько образцов из отдельных точек.

Подготовка пробы для анализа. В начальной стадии исследования были отобраны точечные пробы весом в несколько десятков граммов. Они измельчались под гидравлическим прессом между стальными пластинками, покрытыми рядом слоев фильтровальной бумаги во избежание загрязнения примесями. Раздробленная смесь материала различного диаметра разделялась затем на четыре части, которые в агатовой ступке измельчались до нужной тонкости.

Для того чтобы работать с более крупными образцами породы весом до 1 кг и пропускать эффективно большее количество проб, этот медленный и громоздкий метод был заменен механическим дроблением. Мы применяем для предварительного дробления щековую дробилку с обычными стальными щеками.

Материал со щековой дробилки поступает затем в мельницу, в которой, во избежание загрязнения пробы медью, дробящие части сделаны из алюмо-магниевых керамических пластин. Этим способом пробы измельчаются до размера частиц в миллиметр и менее.

В результате всего процесса обработки мы получали пробу, истертую в муку.

Химическая обработка. В жаростойкий стакан на 20 мл помещают 2 г тонко измельченной породы и прибавляют 2 мл царской водки. Химически чистая кислота, как правило, должна быть перегнана, а содержание меди в химически чистой соляной кислоте должно быть несопоставимо мало по сравнению с содержанием меди в исследуемой породе. Применяемая нами соляная кислота содержала тяжелых металлов, пересчитанных на цинк, меньше 0,02 мкг/мл.

Стаканы ставят на край электропечи, а затем на середину и нагревают в течение 15—30 мин до выпаривания царской водки. Для предотвращения образования азотных соединений остаток смачивают 0,5 мл концентрированной соляной кислоты, которую затем выпаривают.

Затем добавляют 4 капли 50%-ной соляной кислоты и 3—4 мл воды.

Некоторые фильтры содержат слишком много меди и их нельзя применять при анализе обычных горных пород. Поэтому фильтры нужно поместить в воронку и обработать несколькими

миллилитрами 50%-ной соляной кислоты, которую перед использованием фильтров смывают водой. Тщательной декантацией (при фильтровании) и промывкой осадка небольшими порциями можно перевести в объем 20 мл почти весь извлеченный из породы металл.

Медь определяют колориметрически с применением в качестве реагента — бихинолина (иначе называемого бихиноленом или дихиноленом).

Бихинолин в восстановительной среде дает красный комплекс с одновалентной медью. Реагент вводится в виде раствора в небольшом объеме амилового спирта, в который при встряхивании экстрагируется комплекс.

Для создания довольно низкой кислотности (рН 5 или несколько выше) пользуются раствором уксусной кислоты и ацетата (буферная смесь), содержащим соль лимонной кислоты для удержания в растворе железа в двухвалентном состоянии. Бихинолин немного менее чувствителен, чем хорошо известный дитизон, но определению меди с ним не мешают даже большие количества железа.

Реагенты. 1. Аскорбиновая кислота без примеси меди. К каждой пробе добавляют приблизительно 10 мг аскорбиновой кислоты (большая точность не требуется). Если нет свободной от меди аскорбиновой кислоты, употребляют солянокислый гидроксиламин, который можно добавить непосредственно к ацетатно-лимонному раствору.

2. Уксусно-лимонный раствор — 100 г двусосновного (кислотного) лимонно-кислого аммония, 100 г уксусно-кислого натрия и 20 мл уксусной кислоты разбавляют водой до 1 литра. Если этот раствор не дает удовлетворительных «холостых» опытов с бихинолином, он должен быть очищен с помощью бихинолина или дитизона. Если нет в наличии свободной от меди аскорбиновой кислоты, добавляют 50 г солянокислого гидроксиамина.

3. Раствор бихинолина — 20 мг в 100 мл изоамила или нормального амилового спирта.

4. Раствор окисного железа — 5 мг/мл железа без примеси меди.

5. Стандартный раствор меди — 100 мкг/мл. Раствор должен быть 1N по соляной кислоте для того, чтобы разбавленные растворы были пригодны для использования более длительное время.

Методика колориметрирования. Готовят разбавлением стандартного раствора меди в пробирках для экстракции (15×125 мм) серию стандартов от 0,1 до 20 мкг. К каждому стандарту добавляют 2 мл ацетатно-лимонного раствора, 2 капли раствора окисного железа и приблизительно 10 мг аскорбиновой кислоты. Слегка взбалтывают водой до 8 мл. Добавляют 1 мл бихинолинового раствора (в стандарты,

содержащие меньше 0,5 мкг, вводят только 0,5 мл реактива). Пробирку закрывают пробкой, обмытой кислотой, или полиэтиленовой крышкой, и слегка встряхивают в течение двух минут.

Как указывалось ранее, аскорбиновую кислоту можно заменить гидроксиламином, который добавляют к ацетатно-лимонному раствору, но при этом медь, если ее содержание очень мало, извлекается не полностью.

Железо оказывает каталитическое действие, и извлечение меди из стандартных растворов может быть очень малым, если реактивы содержат лишь незначительные количества железа.

К аликвоте из раствора после разрушения горной породы, помещенной в пробирку для экстракции такого же размера, добавляют 2 мл ацетатно-лимонного раствора и 10 мг аскорбиновой кислоты.

Аликвота в 5 мл обычно оказывается достаточной. Встряхивают с 1 мл бихинолинового раствора (в случае низких содержаний меди — с 0,5 мл) и сравнивают визуально окраску органического слоя со стандартами.

Инtrузивы Оканаган отмечаются на участке, расположенному к северо-западу от Пичленда. К западу от закартированного участка находится оз. Бренда, где недавно производились крупные разведочные работы. Представленные оттуда образцы характеризуют различные типы интрузивных пород этого района. Результаты анализов этих образцов показали следующее содержание меди (в г/т): 1; 1,5; 3,6; 6; 7; 7; 10; 28; 60; 300.

Из этого видно, что только три пробы содержат аномальные количества меди. Пробы с высоким содержанием меди были взяты из интрузивных пород, расположенных близко к участкам известной рудной минерализации.

Обсуждение результатов. Виноградов (1958) обобщил результаты исследований о содержании меди в различных типах пород. Средние данные, приведенные в этом исследовании, по изверженным породам (в г/т) следующие: основные — 140; средние — 35; кислые — 30.

Ранкама и Сахама (1950) дают следующие абсолютные содержания меди в изверженных породах (в г/т): основные 30—149; кислые 15—16.

Весьма полезным является изучение колебания легко экстрагируемой меди в породах на минерализованных и неминерализованных участках. Такие колебания могут иметь большее значение, чем колебания общего содержания меди в соответствующих породах.

Однако не все породы вблизи участка развития минерализации содержат высокую концентрацию меди. Гранит Бивердэлл, который, как предполагается, моложе рудной минерализации этого района, содержит незначительное количество меди

в противоположность диориту (52 г/т), с которым, по-видимому, связана минерализация.

Интересно отметить, что все три гранитные интрузии района (Северный Ванкувер, Булита Казинс и Биверделл) характеризуются низкими содержаниями легко экстрагируемой меди (в каждом случае только 1 г/т). Наоборот, кварцевые диориты содержат как весьма высокие концентрации легко экстрагируемой меди (кварцевый диорит Тбурон — 120 г/т, Бетлхем — 110 г/т, Кетлл Ривер — 52 г/т), так и сравнительно низкие ее концентрации (2 г/т).

Было также взято три образца из интрузивного тела, известного под названием Галт Лейк, сложенного кварцевым монцонитом и залегающего на расстоянии около 1,5 км от выходящего на поверхность массива кварцевых диоритов — Бетлхем. Три образца кварцевого монцонита содержат 4,1 и 1 г/т легко экстрагируемой меди.

В общем, не пытаясь предопределить какие-либо окончательные выводы, можно сказать, что изучение концентраций меди в изверженных породах, по-видимому, может служить ценным геохимическим методом поисков.

Экспериментальная обработка проб. Если принять гипотезу о том, что большая часть легко экстрагируемой меди связана с собственными минералами или находится в виде примеси в других рудных минералах, присутствующих в виде вкрапленности, а не рассеяна в решетке породообразующих минералов, то для аналитических целей тонкое измельчение проб не обязательно. С другой стороны, очень мелкие пробы могут быть непредставительными для породы.

Из породы интрузива Оканаган, содержащей 300 г/т меди, были взяты две серии 0,05-граммовых проб.

Одна серия состояла из 11 проб довольно грубозернистого материала — 1 мл и выше, обработанного в керамической дробилке. Другая — состояла из 10 проб идентичного материала, который измельчался вручную до состояния муки.

Полученные результаты в миллиграммах на 0,05 г пробы следующие:

1) грубо раздробленной — 7, 7, 8, 9, 16, 18, 20, 22, 22, 23, 24, среднее — выше 15,2 мг (или 304 г/т); 2) тонко измельченный — 7, 9, 14, 14, 16, 17, 17, 18, 18, среднее — 14,4 мг (или 298 г/т).

Из породы интрузива Оканаган, содержащей 60 г/т меди, анализировались десять 0,05-граммовых проб из материала, тонко измельченного вручную. Результаты, выраженные в миллиграммах меди: 2, 5, 2, 5, 3, 3, 3, 3, 3, 3, 3, 3, 3, 3, 3, 3, 3, 3, среднее — 3,1 мг, или 62 г/т.

Судя по результатам анализов, можно предположить, что тонкое измельчение проб не обязательно для оконтуривания аномалий. Даже самое низкое значение содержания в первой

пробе эквивалентно 140 г/т и может быть расценено как аномальное.

Из вышеописанного следует, что материал крупностью 1 мм и менее можно использовать для определения аномальных количеств меди в изверженных породах простыми химическими методами.

ЛИТЕРАТУРА

- Almond H. Rapid field and laboratory method for the determination of copper in soils and rock.— U. S. Geol. Surv. Bull., 1036 A, 1955.
Armstrong J. E. Vancouver North, British Columbia Preliminary Map 53—28.— Geol. Surv. Canada Sheet 92 6g, 1953.
Bloom H. and Barnett P. R. A new ceramic buckboard and muller.— Anal. Chem., vol. 27, p. 1037, 1955.
Breckenridge J. G., Lewis R. W., Quick L. A. 2,2-biquinoline, a reagent for copper.— Canad. Journ. Res., vol. 17, p. 258—265, 1938.
Cairnes C. E. Kettle River (West Half), British Columbia Map 538.— Geol. Surv. Canada, 1936.
Cockfield W. F. Salmon Arm, British Columbia.— Preliminary Map 48—4A (Second Ed.) Geol. Surv. Canada, 1944.
Lovering T. S., Sokoloff V. P. and Morris H. T. Heavy metals in altered rock over blind ore bodies, East Tintic district, Utah.— Econ. Geol., vol. 43, p. 383—399, 1948.
Rankama K., Sahama T. G. Geochemistry.— Univ. of Chicago Press, p. 697, 1950.
Rice H. M., Jones A. G. Nicola, British Columbia, Preliminary Map 44—20A.— Geol. Surv. Canada, 1948.
Riddell J. E. A technique for the determination of traces of epigenetic base metals in rocks.— Quebec Dept. of Mines, Preliminary Report, vol. 239, p. 1—23, 1950.
Vinogradov A. P. Ordeliness of distribution of chemical elements in the earth's crust.— Supplement to «Geochemistry» (U. S. S. R.), No. 1, p. 31, 1956.
White Wm. H., Thompson R. M., McTaggart K. C. The geology and mineral deposits of Highland Valley, B. C.— Canad. Inst. Min. Metall. Trans., vol. LX, p. 273—289, 1957.

А. Н. Дебнам, Ж. С. Вебб

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ АНОМАЛИИ В ПОЧВЕ И РЕЧНЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ, СВЯЗАННЫЕ С БЕРИЛЛОВЫМИ ПЕГМАТИТАМИ, В РОДЕЗИИ И УГАНДЕ

(A. H. Debnan, J. S. Webb, Bull. inst Min and Metall 1960, April, № 641, pp. 329—42.)

В Родезии и Уганде с помощью быстрого колориметрического анализа проб были обнаружены бериллиевые аномалии. Пробы были отобраны из горизонта остаточных почв, расположенного около поверхности и покрывающего бериллоносные пегматиты.

Максимальные содержания берилля составляют 10—20 г/т, резко повышаясь до 80—125 г/т непосредственно над основными бериллоносными зонами, по сравнению с 0,5—4 г/т берилля в обычных почвах, образовавшихся из пустой коренной породы. Одновременно проводились исследования с применением бериллометра.

Спектрографические исследования показали также аномальные содержания лития, рубидия, бария, стронция и олова.

На участках с активно эродированной почвенной аномалией отмечаются аномалии в речных отложениях. Обнаружен участок протяженностью около 1000 м с содержанием берилля 4—10 г/т (по сравнению с обычным фоновым).

Основной трудностью при поисках берилля является сложность диагностики бериллиевых минералов, очень похожих на обычные породообразующие минералы, с которыми они могут ассоциировать. Более того, до последнего времени не было простого химического или какого-либо другого метода определения берилля.

Этим объясняется недостаток внимания, уделяемого применению геохимических методов при поисках берилля.

В 1958 г. ведомство по атомной энергии Соединенного Королевства предложило исследовательскому Центру по геохимической разведке приступить к изучению этой проблемы в районах развития бериллоносных пегматитов в Родезии и Уганда.

Этот проект составляет часть объединенной программы, включающей изыскательскую работу по геохимическим и инструментальным (гамма-нейтронный бериллометр) методам, проводимой Государственной химической лабораторией в Гарвилле, а также отделом атомной энергии Геологического комитета Великобритании.

Работы, проводимые ранее. Несмотря на существование обширной литературы по геохимии берилля, материалов, касающихся непосредственно поисков, пока еще недостаточно.

Максимальное содержание берилля, обнаруженное в боковых породах пегматитов Новой Англии (США), составляло 20 г/т. При этом возможные размеры геохимического ореола не приводятся.

Экспериментальные почвенные пробы, собранные вблизи берилл-колумбитового пегматита в Уганде показывают максимальные значения до 300 г/т берилля в остаточных рыхлых отложениях непосредственно над дайкой. Пробы колювия вдоль основания склона (на 60—90 м ниже коренного обнажения) содержат 50—100 г/т берилля против обычного фонового 3 г/т. Максимальная глубина наноса на этих участках колеблется от 1 до 3,5 м. На одном участке аномальные концентрации берилля в почве простираются до 18 м от коренного залегания пегматита, где мощность не превышает 2 м. На другом участке бериллий рассеян в почве лишь на протяжении нескольких

десятков сантиметров по обеим сторонам дайки, тогда как литий дает здесь более широкую аномалию и считается хорошим элементом-индикатором.

Пробы аллювиальных отложений рек, дренирующих оловоносный гранит, в Малайе содержат до 40 г/т берилля во фракции минус 80 меш, в то время как фоновое содержание его менее 3 г/т.

Эти результаты показывают степень положительной корреляции между концентрациями берилля и олова. Характер источника берилля здесь еще не известен.

Аналитические методы. В самом начале работы содержание берилля определялось спектрографически. При этом использовались анодный и катодный дуговой метод с буфером литиевого карбоната. Однако большинство данных было получено в поле по колориметрическим методам, которые включают метод титрования и буферный.

За небольшим исключением все анализы, приведенные в этом отчете, производились из проб, измельченных до минус 80 меш и высущенных на воздухе.

Для анализа обычно достаточно бывает 50—100 г пробы почвы или речного аллювия. Фракция —80 меш была выбрана для полевой работы после предварительной проверки всех фракций, которые показали довольно равномерное распределение берилля во фракциях, от минус 20 до минус 200 меш.

Эти испытания проводились с пробами с первого исследованного участка и из этого совершенно не следует, что минус 80 меш является оптимальной фракцией для проб других участков.

Сравнение различных лабораторных методов. Результаты, полученные химическим, спектрографическим и лабораторным бериллометрическим методами, приведены в табл. 1. Несмотря на очевидные расхождения, каждый из методов оказался вполне подходящим для обнаружения аномалий с принятой степенью достоверности.

Из колориметрических методов в полевых условиях использовался только метод с бериллоном II, выполняемый в двух вариантах. В первом — требуемое значение pH создавалось титрованием окрашенного раствора едким натром (метод титрования), во втором — применение буферной смеси (буферный метод).

Оба метода действуют успешно в пределах содержаний берилля (1—600 г). Более высокие содержания можно определять путем разбавления растворов. Минимальная чувствительность —0,1 г/т — определяется методом титрования, а чувствительность 0,5 г/т — буферным методом. Метод титрования дает наилучшие результаты в пределах 0,1—10 г/т. Там, где требуется определить более высокие содержания, желательно

Содержания берилля, полученные различными лабораторными методами, г/т

Номер пробы	Лабораторный бериллометр	Спектрографический	Колориметрический		
			титрование	буферный	полевой метод химической лаборатории
206275	1	5	0,4	0,5	0,5
76	3	8	1	1	0,5
77	20	35	16	9	12
78	45	55	35	25	19
79	35	45	30	19	25
80	90	100	90	60	65
81	100	105	110	65	70
82	70	80	90	60	60
83	25	25	25	18	25
84	17	25	25	13	17
85	13	16	20	10	15
86	10	8	13	8	8
Средняя воспроизводимость	—	±50%	±20%	±30%	±30%

применять буферный метод, как более производительный и простой.

Нейтронный полевой бериллометр имеет постоянную чувствительность — 2 г/т берилля, но практическая минимальная чувствительность прибора при существующей конструкции составляет 5 г/т.

Геохимические результаты. Предварительное опробование проводилось около пегматитовых месторождений в Родезии. Спектрографические анализы показали, что бериллиевые аномалии с максимальными содержаниями 10—80 г/т берилля неизменно обнаруживались в элювии, образовавшемся за счет бериллоносных пегматитов, содержащих в среднем 0,05% BeO.

Слабая аномалия была также обнаружена над отложением мелковкрапленного берилла, рассеянного в сланцевой вмещающей породе.

На некоторых участках были отмечены признаки аномальных значений в поверхностных водотоках. Содержание берилля в почвах и речных отложениях обычно колеблется от 3 г/т (в случаях сланцевых подстилающих пород) до 6—10 г/т (над гранитами).

Полученные результаты были затем детально изучены. Кроме того, проведено геохимическое опробование в юго-западной Уганде, где условия наиболее благоприятны для изучения рассеяния металла в поверхностных водотоках. Во время этой работы было собрано 7000 проб. Более подробный отчет будет сделан после окончания текущих лабораторных исследований.

Пегматит Беп, район Бухера, Южная Родезия. Этот пегматит имеет мощность 75 м и протяженность 210 м.

По минералогическому составу — это комплексный кварц-полевошпат-слюдяной пегматит с хорошо выраженной зональностью, содержащий берилл в виде кристаллов диаметром 0,3 м и более. Вмещающая порода — tremolитовый кристаллический сланец. Пегматит расположен на плоской террасе и скрыт под наносами, мощность которых варьирует от нескольких сантиметров до 2,5 м.

Опробование почвы. Исследуемая площадь приурочена к восточному концу дайки, которая почти не нарушена разработками в противоположность западному концу, где много открытых выработок.

Результаты колориметрических и спектрографических анализов показали существование на больших площадях почвенных аномалий в поверхностных горизонтах почв. Максимальные содержания здесь достигают 30—80 г/т берилля, против фоновых 0,5—1,5 г/т. На обоих участках моды аномалий совпадают с основной бериллоносной зоной. Это является свидетельством латерального рассеяния берилля в почве на расстоянии до 45 м по обе стороны дайки. Источником рассеяния металла, несомненно, явилась дайка, так как пробы вмещающей породы, собранные более чем в 1,5 м от контакта, дали не более чем фоновые содержания. Пробы, взятые на различной глубине, показывают, что величины содержания берилля во фракции почвы — 80 меш остаются в основном постоянным по всему профилю, хотя местами имеются указания на тенденцию к незначительному обогащению бериллием верхнего органического слоя почвы.

Несмотря на явно неравномерное распределение берилла в пегматите, интересной особенностью результатов опробования является общая равномерность и однородность содержания берилля в рыхлых отложениях по всей мощности дайки, что нарушается лишь аномальным пиком над главной бериллоносной зоной.

Равномерность распределения берилля в тонкой почвенной фракции нарушается, видимо, наличием крупных обломков берилла, рассеянного в элювии. Обычно считается, что берилл относительно устойчив в зоне выветривания и кажется маловероятным, что весь присутствующий бериллий во фракции минус 80 меш обусловлен тонкими частицами этого минерала. Проводится дальнейшее исследование для определения степени зависимости однородности содержаний берилля в почвах от распределения берилля, образованного в результате выветривания породообразующих и второстепенных минералов пегматитов, а также химической или биохимической дисперсии.

В этой связи Беус А. А. (1956) высказал мнение о том, что 25—50% от общего берилля в бериллоносных пегматитах

может быть связано с полевыми шпатами (до 20 г/т берилля), а также со слюдами (до 90 г/т берилля). Он считает также, что содержание берилля в этих минералах не всегда является указателем содержания берилла в пегматите. Если этот вывод в общем обоснован, то, естественно, он будет иметь большое значение для интерпретации данных геохимических исследований почв.

Возможность химической и биохимической дисперсии доказана уже в работе Залашковой и др. (1958).

Wigle для сравнения провел полевую съемку бериллометром. Оба метода дали в общем похожие аномалии, причем максимальные величины совпадали с основной бериллоносной зоной. Мода аномалии, выявленная бериллометром, не всегда совпадала с модой аномалии, обнаруженной геохимическим опробованием на различных глубинах, вдоль той же линии съемки. Более высокие значения и более неравномерное размещение металла, обнаруженное бериллометром, возможно, отражают дополнительное содержание берилля в более грубых почвенных фракциях и присутствие рассеянных обломков берилла, которые не попадают во фракцию минус 80 меш и потому не фиксируются химическими анализами.

Почвенные пробы также исследовались спектрографически на другие металлы. Основными результатами, которые приведены детально в отдельном отчете (Kerbyson, Webb, 1959), являются:

1. Бериллий, литий, рубидий, барий, стронций и олово дают положительные аномалии, связанные с пегматитом.

2. Ниобий, кобальт, хром, висмут и медь имеют отрицательные аномалии над дайками. Более высокие содержания по обе стороны дайки связаны со сланцевыми вмещающими породами.

3. Контрастность аномалий для лития и берилля незначительная, несколько больше контрастности для рубидия, а для бария, стронция и олова характерна малая контрастность.

Опробование речных отложений. Помимо почвенных были взяты пробы речных отложений около даек. В них обнаружены только фоновые содержания берилля 1—3 г/т, даже в притоке, в 90 м от дайки. Причем почвенные аномалии не простираются до берегов этого потока. Аномалии до 12 г/т берилля, установленные в 450 м вниз по течению, по-видимому, обусловлены присутствием неизученных примесей.

Поток, проходящий в 300 м от другой минерализованной дайки (Беп № 4), также показал обычные фоновые содержания. В 600 м вниз по течению, где поток проходит от tremolитового сланца к гранито-гнейсу, который пересекается многочисленными мелкими пегматитовыми дайками, содержание берилля возрастает до 3—5 г/т. Почвенная аномалия, ассоциирующаяся с этой дайкой, по ширине напоминает аномалию,

зарегистрированную в Беп № 2, хотя максимальная концентрация берилля не превосходит 25 г/т.

Миссиз, район Солсберси, Южная Родезия. Здесь расположена серия пегматитовых даек, простирающихся на несколько миль. В том секторе, где проводилось опробование, дайка имеет мощность 45 м и залегает на вершине горного хребта. Вмещающие породы представлены в основном гнейсово-гранитами, подчиненное значение имеют кристаллические сланцы. Мощность наноса варьирует от 0 до 2 м, хотя на большей части исследованной площади покров не превышает 0,3—0,6 м.

Пегматит комплексный, из него извлекается микролит, берилл, лепидолит и сподумен.

Опробование почв. Во избежание попадания примесей геохимическое опробование было сосредоточено на северо-западном конце дайки, где еще не производились разработки.

Аномалии, полученные в результате исследования верхнего и нижнего почвенного горизонта, сходны между собой, причем максимальные содержания возрастают до 50 г/т берилля.

Эти величины можно сравнить с фоновыми величинами 1—2 г/т — для гранито-гнейса и 2—3 г/т — для кристаллического сланца.

Соответственно, результаты использования бериллометра показывают такие же особенности, как в районе Беп:

Опробование аллювиальных отложений. Локальные фоновые содержания здесь 1,0—1,5 г/т берилля. Трудно оценить, насколько открытые разработки могли оказать влияние на наличие примесей в системе реки Маберени. В западном притоке, который проходит в Миссиз, не обнаружено значительных примесей и здесь аномальные величины берилля уменьшаются с 7,5 до 3,0 г/т, на расстоянии 600 м.

Участок Капири Мпоши, Северная Родезия. На этом участке имеется небольшая пегматитовая дайка мощностью до 1,8 м, залегающая в гранито-гнейсе. Дайка, в которой содержится небольшое количество крупнокристаллического берилла, расположена около края сезонно затапливаемых низинных почв.

Слабо очерченная почвенная аномалия с содержанием 15 г/т берилля была обнаружена на расстоянии примерно 36 м от коренного обнажения в осушенней почве. Она простирается асимметрично вниз по склону от обнажения. Аномальные величины до 40 г/т берилля встречаются около дайки в верхнем горизонте почвы, богатом органическим материалом. Содержание берилля в низинных почвах варьирует от 3 до 15 г/т. Более высокие содержания могут быть связаны с другими пегматитами, разбросанными по всему району, так как обломки пегматита были обнаружены в гравии.

Ишаша, район Кигези, Юго-западная Уганда. Участок Ишаша расположен в пересеченной местности, покрытой густым тропическим лесом. О геологии этого участка, к сожалению, известно пока недостаточно. Пегматит скрыт под наносами, мощность которых доходит местами до нескольких метров. Более того, у оснований склонов обычно встречается коллювий, мощностью 3 м и более.

Опробование речных отложений. Следует учесть, что повышенные содержания на протяжении 2,1 км от выработок до слияния с р. Ишаша могут происходить за счет материала из горных выработок. Поэтому предварительное опробование проводилось в верхнем течении, где обнаружено аномальное содержание 4—9 г/т берилля против обычных 1 г/т. Эта аномалия была прослежена на 1000 м до притока, где содержание берилля повысилось до 15 г/т.

В верхнем течении этого потока содержания снизились резко до фоновых. Как обнаружено, источником аномалий в аллювии явилась пегматитовая дайка мощностью около 300 м, которая пересекает поток.

Пробы, взятые на берегах, в этом месте содержат 20 г/т берилля, и почва вдоль крутых склонов по обеим сторонам потока содержит до 80 г/т берилля. Качество руды в этой дайке, о существовании которой ранее было неизвестно, пока еще не выяснено.

Выводы. При помощи быстрых колориметрических анализов на бериллии были выявлены геохимические аномалии в почвах, по некоторым бериллоносным пегматитам, исследованным в Родезии и Уганде.

Аномалии в элювии могут простираться за контакты пегматитов до 45 м и более. Максимальные концентрации металла поднимаются до 10—125 г/т берилля по сравнению с обычным содержанием в 0,4—4 г/т в почвах, образованных за счет вмещающих пород.

Несмотря на то, что самые крупные аномалии были связаны с более перспективными месторождениями, непромышленные пегматиты дали лишь слабые или отрицательные результаты. Неизвестно, до какой степени размер почвенной аномалии определяет перспективы родоначального пегматита.

Имеются доказательства того, что присутствие берилля в других минералах пегматита, кроме берилла, может отразиться на содержании металла в почве, перекрывающей пегматит.

Кроме местных максимальных содержаний, связанных с берилловыми зонами, аномалии характеризуются равномерным содержанием берилля в противоположность явно неравномерному распределению берилла в пегматите.

Бериллиевые аномалии обнаружены также в речных отложениях и в сезонно затапляемых низинных почвах, когда поверхностные водотоки активно эродируют почвенную аномалию.

В одном из таких случаев был открыт ранее неизвестный бериллоносный пегматит, который пересекал поток в том месте, где речные отложения содержали 15 г/т берилля, по сравнению с местным фоновым содержанием менее 1 г/т. Максимальные содержания в почвенной аномалии на примыкающих склонах достигали 80 г/т. Качество руды на этом месторождении неизвестно.

Проведенные независимо от этого полевые исследования с помощью бериллометра подтвердили существование аномалий. Прибор показал более неравномерное распределение берилля при обычно высоких максимальных содержаниях. Эта разница объясняется тем, что прибор фиксирует содержание берилля во всей почве, включая все грубые обломки берилла, которые могут присутствовать в ней, тогда как химические данные учитывают содержание только в тонкой почвенной фракции.

Литий, рубидий, стронций, барий и олово также образуют положительные аномалии в почвах, по размерам напоминающие аномалии берилля.

Литий и рубидий — более подвижные, чем бериллий, могут рассеиваться более эффективно в поверхностных водотоках.

Результаты предварительных исследований, хотя и неполных, указывают на возможность использования геохимических методов при поисках бериллиевых руд, скрытых под наносами.

По-видимому, еще преждевременно проводить сравнение эффективности этих методов со значением полевого бериллометра при поисках бериллиевых месторождений. Однако в общих чертах можно сказать, что полевой бериллометр следует применять в целях выявления минерализованных участков на флангах известных месторождений.

При поисках на новых участках можно выбрать любой метод как средство обнаружения скрытых рудных тел в зависимости от размера в них берилля и содержания почвенных аномалий.

Там, где имеется достаточная дренирующая система, лучше применять опробование данных осадков в качестве предварительного метода выявления аномалий.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Определение берилля методом титрования
(Debnam A. H.)

Процесс

1. Поместить 4 г фторида аммония в кварцевый тигель.
2. Взвесить 1 г пробы, просеянной через сито, и смешать с фторидом аммония.
3. Нагреть смесь на горелке (5 мин), размешать лопаточкой остаток и продолжать нагревание еще 3 мин до прекращения образования паров и

появления красного остатка. Продолжать нагревание еще 2 мин, а затем дать остыть тиглю на асбестовой подставке.

4. Добавить 10 мл азотной кислоты 0,2 N, нагреть до кипения, помешать стеклянной палочкой и сразу добавить еще 10 мл азотной кислоты, 0,2 N. Смешать и дать постоять один час.

5. Налить пипеткой часть (до 10 мл) чистого раствора в пробирку и довести объем до 10 мл с помощью азотной кислоты 0,2 N.

6. Добавить 1 мл раствора *Nervanaid F*.

7. Добавить 2 мл раствора кислоты.

8. Добавить 1,1 мл 10%-ного раствора гидроокиси натрия и смешать.

9. Добавить 1 мл 0,025%-ного бериллона II (раствора) и смешать. Дать постоять в течение 5 мин.

10. Если раствор синий, фиолетовый или красно-фиолетовый, то сравнить со стандартами. Затем смешивать по каплям титрат с 2%-ной гидроокисью натрия до тех пор, пока синий компонент смешанного цвета не достигнет максимума. После каждого добавления компонента перемешивать раствор. Сравнить со стандартами и отметить последний показатель, который может быть выше или ниже, чем самый первый показатель. Самый высший показатель представляет правильный результат. Если он выше 2%, повторить испытание, используя меньшую часть испытываемого раствора.

11. Если раствор красно-розовый, без синего компонента (сравнить с 0,025 мкг стандартом), накапливать титрат с 2%-ной гидроокисью натрия до тех пор, пока не будет дальнейшего увеличения синего компонента. Сравнить со стандартом и заметить показания. Раствор должен постоять в течение 10 мин до повторного титрования, по каплям, с 2%-ной гидроокисью натрия, до максимального синего компонента цвета, при этом получается конечный показатель. Второй показатель должен быть выше первого.

12. Содержание бериллия в г/т получается по следующей формуле:

$$\frac{s \times v}{w + a}$$

где s — величина (показатель) стандарта (мкг);

v — объем раствора для экстракции (мл);

w — вес пробы (г);

a — часть раствора для экстракции (мл).

Приготовление стандартов

В 12 пробирок добавить соответственно: 0, 0,25, 0,5, 0,75, 1,0, 1,25, 1,5, 1,75, 2,0, 2,5, 3,0, 3,5 мл стандартного раствора, содержащего 1 мкг бериллия на 1 мл, и продолжать дальше, как указано в пунктах 5 и 10.

Приготовление реагентов

0,2 азотной кислоты: разбавить 65 мл концентрированной кислоты (уд. вес 1,41) к 5 л с деминерализованной водой.

Раствор *Nervanaid F*: разбавить 250 мл 20%-ного *Nervanaid F* к 1 л с деминерализованной кислотой.

Кислый раствор: растворить 100 г полутораокисной кислоты (дигидратная соль этилен-диаминтетра уксусной кислоты) в 1600 мл теплой деминерализованной кислоты и разбавить до 2 л.

Раствор гидроокиси натрия 10%: растворить 100 г гидроокиси натрия, в виде шариков, в 800 мл деминерализованной воды и разбавить до 1 л.

Раствор гидроокиси натрия 2%: разбавить 200 мл 10%-ного раствора до 1 л деминерализованной водой.

Бериллон II в виде раствора, 0,025%: растворить 100 мг бериллона II в 400 мл деминерализованной воды.

ЛИТЕРАТУРА

Hunt E. C., Stanton R. E., Wells R. A. Field determination of beryllium in soils for geochemical prospecting.—Trans. Instit. Min. Metall. Lond. 69. 1959—60. (Bull. Inst. Min. Metall. Lond. N. 641. April), p. 361—9, 1960.

Bowie S. H., Bisby H., Burke K. C., Hale F. H. Electronic instruments for detecting and assaying beryllium ores.—Trans. Instit. Min. Metall. Lond. 69. 1959—60. (Bull. Inst. Min. Metall. Lond., N. 641. April), p. 345—9, 1960.

Fleischer M., Cameron E. N. Geochemistry of beryllium.—U. S. Atomic Energy Commission Report TID—5212, 1955.

Beus A. A. Beryllium. Estimation of deposits during prospecting and exploratory work.—Moscow: State Publishing Office of Scientific and Technical Literature on Mineral Resources. 1956. 163 p.

Warner L. A., Holser W. T., Wilmarth V. R., Cameron E. N. Occurrence of non-pegmatitic beryllium in the United States.—Prof. Pap. U. S. Geol. Surv., No. 318. 1959.

Stoll W. C. The presence of beryllium and associated chemical elements in the wallrocks of some New England pegmatites.—Econ. Geol. 40. March—April, p. 136—41, 1945.

Zalashkova N. E., Lizunov N. V., Sitnik A. A. Metallometric surveying for beryllium in areas of alluvium covered beryllium-bearing pegmatites.—Razvedi Okhr. Nedr. 24. No. 8, p. 9—14. (in Russian, Translated French. ed: Prospect), 1958. et Protect. du Sous-sol. No. 8, p. 8—13, 1958.

Karaeva Z. G., Cheskakov O. F. Using the spectrometallometric mapping method in prospecting for metal pegmatite deposits in areas difficult of access. Razved. i Okhr. Nedr. 24. No. 6. 1958, p. 32—5 (In Russian. Translated French ed.—Prospect. et Protect. du Sous-sol., No. 6, p. 29—33, 1958).

Kerbyson J. D., Webb J. S. Preliminary semi-quantitative spectrographic survey of trace elements in soil derived from beryllium pegmatite. Bepe N. 2. Claims, Southern Rhodesia.—Geochem. Prospecting Res. Centre, Imperial College (London). Open-File report, Nov., 1959.

Craven C. A. Statistical estimation of the accuracy of assaying.—Trans. Instit. Min. Metall. Lond. 63, 1953—54. (Bull. Inst. Min. Metall. Lond. N. 574. Sept.), p. 551—63, 1954.

Л. К. Хафф

ГЕОХИМИЧЕСКАЯ АНОМАЛИЯ ВОКРУГ МЕДНОРУДНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ДЖЕРОМ В АРИЗОНЕ

(L. C. Huff. Geol. Sur. Bull. 1000—C, 1955, pp. 105—112)

Докембрийское меднорудное месторождение Джером в Аризоне и вмещающие метаморфические породы несогласно перекрываются мощными отложениями палеозойской формации, в основании которой залегает песчаник «Тапитс». Пробы этого песчаника исследованы на содержание меди, цинка и свинца.

Анализы показали, что базальный пласт песчаника вблизи Джерома и на площади в 3 км к юго-востоку от Джерома содержит аномальные концентрации меди в количестве более 100 г/т. В других местах тот же песчаник содержит около 20 г/т меди.

Аномальные концентрации цинка — свыше 100 г/т встречаются примерно на этом же участке, а аномальные концентрации свинца находятся в непосредственной близости к рудным телам. В результате этого сделан вывод о том, что концентрация меди и цинка в базальном песчанике произошла за счет эрозии рудного тела.

В заключение отмечается возможность применения геохимических методов поисков тяжелых металлов, в отложениях, подобных песчанику «Тапитс».

Аномалия в этом песчанике более широкая, чем большинство геохимических аномалий, развивающихся около руды в почве или аллювии. Это является, видимо, результатом высокой силы рассеивания с помощью деятельности волн и прибрежных течений в морских условиях.

При региональных поисках в районах, где рудоносные породы перекрыты морскими или континентальными осадочными отложениями, значительную роль играют поиски древних аномалий.

Рассеяние рудных металлов — меди, свинца и цинка в воде, почвах и аллювии обычно исследуется в современных образованиях и отложениях сравнительно молодого возраста. В то же время возможность аналогичных геохимических аномалий в более древних породах, таких, как базальные песчаники или конгломераты, не изучается. Если такие аномалии действительно существуют, возможно, они являются объектами для разведки бурением обширных участков скрытой рудообразующей формации. В данной работе описывается исследование древней геохимической аномалии в районе Джерома (Аризона).

Геохимическое исследование базального палеозойского песчаника проводилось с целью определения связи меди с песчаником «Тапитс». Нужно было установить, отлагалась ли медь синхронично с песчаником, образованным в результате эрозии рудных тел Джерома. Исследовалось вертикальное и горизонтальное распределение меди и цинка в песчанике «Тапитс». В 18 точках опробовался каждый литологический пласт формации. В зависимости от мощности и литологического состава брались 2—7 проб. Пробы, представляющие только базальную часть, отбирались на 19 дополнительных точках.

Метод опробования состоял из откалывания мелких осколков в обнажениях. Каждая проба состояла из 6—10 осколков с участка, диаметром примерно 6 футов (1,8 м). После измельчения пробы подвергались анализам на общее содержание тяжелых металлов (Huff, 1951) и медь (Stevens, Lakin, 1949). Эти анализы, проведенные в полевых условиях, показали, что по всему значительному участку около Джерома и к югу от него содержание тяжелых металлов в базальном песчанике выше нормального.

Суммарное содержание тяжелых металлов в песчаниках в районе Джерома колеблется от 80 до 300 г/т, тогда как в других местах среднее содержание менее 75 г/т. Чувствительность анализов, проводившихся в полевых условиях, недостаточна для обнаружения небольших колебаний в содержании металла. По этой причине все пробы исследовались на медь, свинец и цинк посредством более точных лабораторных анализов (Holmes, 1945). Эти анализы позволили более точно, чем полевые определить разницу между максимальными и минимальными содержаниями в пробах.

Аномальные содержания меди в песчанике «Тапитс» сконцентрированы, главным образом, в базальном железистом песчанике. Такие же выводы можно сделать для цинка и свинца. С помощью лабораторных анализов обнаружено также постоянное присутствие меди, цинка и свинца в базальном теле песчаника «Тапитс». Нормальное, или «фоновое», содержание меди в базальном теле колеблется от 5 до 20 г/т, но на участке близ Джерома оно достигает 100—270 г/т. Аномальное содержание меди — 275 г/т выявлено также южнее Джерома.

Содержание цинка в базальном палеозойском песчанике около Джерома примерно такое же, как и меди (фоновое содержание 15—30 г/т и аномальная концентрация — выше 100 г/т).

Небольшой размер свинцовой аномалии, по сравнению с медной или цинковой, соответствует относительной распространенности этих металлов в рудных отложениях в Джероме.

Аномальные содержания меди и цинка в базальном песчанике частично могли образовываться за счет рудных тел, а частично за счет минерализованных докембрийских вмещающих пород. Рассеяние металлов из этих источников могло бы объяснить аномалию, асимметричную по отношению к рудным телам. Асимметрия аномалии могла быть следствием движения к югу прибрежного песка и эрозионных материалов от рудных тел Джерома в эпоху «Тапитс», а также следствием того, что зона гидротермального изменения простирается на 2—3 мили к юго-востоку от Джерома. Геохимическая аномалия, отмеченная в базальном палеозойском песчанике, около Джерома, несколько отличается от геохимических аномалий других мест. Большинство медно-свинцовых аномалий в почве имеют максимальные концентрации от 1000 до 10 000 г/т.

Аномалия в базальном палеозойском песчанике характеризуется более низкими максимальными содержаниями, а ее более широкое площадное распространение может быть результатом относительно большой рассеивающей силы морских процессов. Такая особенность широкого площадного распространения при низком максимальном содержании металла указывает на то, что аномалия такого рода может быть закартирована пробами, взятыми на сравнительно больших расстояниях,

но для этого требуются более чувствительные аналитические методы.

Геохимическая аномалия в базальном палеозойском песчанике является вторичной, поскольку она образована в результате эрозии докембрийских рудных тел и пород.

С другой стороны, палеозойская аномалия образовалась задолго до развития современных вторичных аномалий в растениях, почвах и аллювии, которые привлекают наибольшее внимание при геохимических поисковых исследованиях. Возможно, что экзогенные геохимические аномалии могут встречаться и в других местах, около Джерома.

Практически погребенные аномалии существуют всюду, где рудоносные породы несогласно перекрыты базальными конгломератами или песчаниками.

Древние геохимические аномалии как критерий для бурения. Описанный в предыдущих разделах материал характеризует геохимическую аномалию в базальном палеозойском песчанике около Джерома как образованную в результате выветривания и эрозии вскрытых рудопроявлений и вмещающей минерализованной породы во время отложения песчаника.

Эта работа должна помочь при поисках древних аномалий около Джерома и в других районах.

Там, где рудоносные породы перекрыты осадочными отложениями, более позднего происхождения, чем руда, обычным методом разведки является бурение. Для успешного проведения такого бурения оно должно основываться на указаниях о возможном наличии руды, а рудная минерализация, обнаруженная по керну, будет служить стимулом для более детальной разведки.

Благоприятные результаты одного опыта с древней геохимической аномалией едва ли оправдывают широкий масштаб поисков. Использование таких аномалий будет нерентабельным там, где имеется значительное эпигенетическое изменение в содержании металла в осадочном покрове.

Другим недостатком использования таких геохимических аномалий, как в базальном палеозойском песчанике Джерома, является сложность определения низких концентраций металла. В большинстве случаев геохимические поисковые исследования проводятся с более высоким содержанием металлов, которые легче определить. Получив же точное определение меди, цинка и свинца, в пределах колебаний 10—200 г/т, как это требовалось для обнаружения аномалии в Джероме, значительно труднее, поскольку это требует более чувствительного аналитического метода лабораторного типа. При работе с такими низкими содержаниями необходимо изучить ошибки при опробовании и анализах, чтобы убедиться в том, что эти ошибки невелики.

Погребенные геохимические аномалии могут оказаться при поисках во многих районах. Однако прежде чем приступить к широким их поискам, необходимо иметь больше данных относительно аномалий вблизи известных рудных тел.

ЛИТЕРАТУРА

- Creasey S. C., Anderson C. A. Pre-Cambrian stratigraphy and structure of the Mingus Mountain quadrangle, Arizona (abs). — Geol. Soc. America Bull., v. 59, No. 12, Pt. 2, p. 1369, 1948.
Holmes R. S. Determination of total copper, zinc, cobalt and lead in soils and soil solutions. — Soil. Science, vol. 59, pp. 77—84, 1945.
Huff L. C. A sensitive field test for detecting heavy metals in soil or sediment. — Econ. Geol., vol. 46, No. 5, p. 524—540, 1951.
Lindgren W. Ore deposits of the Jerome and Bradshaw Mountains quadrangles, Arizona. — U. S. Geol. Surv. Bull., p. 782, 1926.
McKee E. D. Sedimentary basins of Arizona and adjoining areas. — Geol. Soc. America Bull., vol. 62, pp. 481—506, 1951.
McNair A. H. Paleozoic stratigraphy of part of northwestern Arizona. — Am. Assoc. Petroleum Geologists Bull., vol. 35, pp. 503—541, 1951.
Nolan T. B. The search for new mining districts. — Econ. Geol., vol. 45, No. 7, pp. 601—609, 1950.
Reber L. E. The geology and ore deposits of the Jerome district, (Arizona). — Am. Inst. Min. Eng. Trans., vol. 66, pp. 3—26, 1922.
Reber L. E. Jerome district, in some Arizona ore deposits. — Univ. Ariz. Bull., vol. 9, No. 4, pp. 41—65, 1938.
Rickard T. A. A history of American mining. — New York McGraw-Hill Book Co., p. 419, 1932.
Sharp R. P. Ep—Archean and Ep—Algonkian erosion surfaces, Grand Canyon, Arizona. — Geol. Soc. America Bull., vol. 51, pp. 1235—1270, 1940.
Stevens R. E. and Lakin H. W. The chromograph new analytical tool for laboratory and field use. — U. S. Geol. Surv. Circ., vol. 63, 1949.

Х. Хоукс, М. Сэлмон

МИКРОЭЛЕМЕНТЫ В ОРГАНИЧЕСКОЙ ПОЧВЕ, КАК ПРИЗНАК НАЛИЧИЯ МЕДНОЙ РУДЫ

(H. E. Hawkes, M. L. Salmon. Report 21st session Intern. Geol. Congr. Norden., 1960, Pt II. pp. 38—43)

Открытие месторождений полезных ископаемых, скрытых под болотистыми почвами, является основной поисковой проблемой в районах древних щитов Скандинавии и Канады.

Современные геофизические методы поисков позволили обнаружить магнитные, электропроводимые и гравитационные аномалии рудоотложений под мощным покровом. Но многие руды не обладают такими физическими свойствами, при наличии которых их можно было бы обнаружить с использованием геофизических методов. Для таких руд применимы химические методы исследования почв. Марти Сэлми (Финляндия) показал, что железо, медь и многие другие металлы могут выше-

лачиваться из первичных рудных минералов в кислой среде торфяных болот. Он проводил анализ торфа над магнетитовой и меднорудной залежами. Было установлено, что железо и медь образуют очень заметные концентрации в органической почве, расположенной около поверхности (Salmi, 1950, 1955).

Кроме того, Сэлми исследовал на микроэлементы болотные растения и показал, что относительно высокое содержание меди наблюдается особенно в *Palustra* (Лабрадорский чай с узкими листьями), вблизи меднорудных залежей (Salmi, 1956).

Исследования Сэлми, описываемые в этой статье, проводились с целью подтверждения и, по возможности, дополнения данными, полученными при изучении этой проблемы в пределах докембрийского щита Канады, геологические условия которого сходны с таковыми в Финляндии. Кроме этой основной цели, у него было намерение разработать новый метод химических анализов почвенных проб.

Первый автор данной статьи (Хоукс) планировал и проводил программу опробования, а также руководил колориметрическими химическими анализами проб. Второй автор (Сэлми) производил количественные анализы органических проб.

Исследуемый участок. Владения компании Кэптен Майн, где проводилась экспериментальная съемка, расположены в 40 км к юго-востоку от Батерит, в северной части провинции Нью-Брансуик, Канада.

В геологическом отношении исследуемый участок сложен палеозойскими осадочными вулканическими и метаморфическими породами. Рельеф местности относительно слабо расчлененный. Обнажения встречаются редко. Плейстоценовый ледник оставил поверхностный моренный покров, а также наносы, перемещенные водой из ледника за пределы морены.

Руда на исследуемом участке представлена крутопадающей медноколчеданной залежью, которая не выходит на поверхность и обнаружена геофизическими методами и последующим бурением. Руда погребена под ледниковой мореной, имеющей различную мощность. Морена перекрыта пластом торфа мощностью до 3 м. Поверхность болотной топи покрыта мхом, травой, а также елью и ольхой. На некоторых участках пласт торфяника отсутствует и мх не непосредственно подстилается мореной.

Опробование. Над погребенной рудной залежью пробы отбирались через 8 м вдоль профиля на протяжении 30 м. По мере удаления от залежи интервалы опробования возрастили. В каждой точке брались две пробы: одна — растущего на поверхности мха, другая — торфа, на глубине примерно 0,3—0,4 м. Всего на закартированной площади было взято 183 пробы.

Пробы упаковывались в водонепроницаемые бумажные конверты и просушивались в бумаге. Просушенные пробы расти-

рались в порошок обыкновенной кухонной ступкой, затем просеивались через сито минус 200 меш.

Химические анализы. На пробах испытывались самые разнообразные аналитические методы и методы экстракции. Приводим краткий перечень наиболее эффективных методов.

Колориметрический метод — на общую медь:

1) взвесить 0,1 г озоленной пробы и сплавить с 0,5 г пиросульфата калия; 2) растворить спекшуюся массу в 3 мл соляной кислоты (1:1). Определить общее количество меди колориметрическим методом, описанным Almond (1955);

На общее железо, по Сэнделлу (1950):

1) отмерить с помощью совка, объемом 0,16 см³, тонкоизмельченную пробу. 2) Отвесить пробу из совка и озолить над газовой горелкой; 3) смешать примерно с 1 см³ порошкообразного пиросульфата калия в пробирке из пирекса и расплавить над газовой горелкой; 4) растворить спекшуюся массу, когда она остынет, повторным нагреванием с 5 мл H₂SO₄ (одномолярной), в которой содержится один процент гидрохлорида гидроксиамина; 5) добавить 1 мл раствора бипиридина, приготовленного смешением 5 г 2-2' бипиридина (бипиридин) и 700 мл 28% NH₄OH со смесью 400 мл метанола и 400 мл ледяной уксусной кислоты; 6) разбавить до 10 мл водой. Отмерить глубину красного Fe — бипиридинового комплекса против стандартов железа, приготовленных таким же образом; 7) если в экстракте имеется более 50 мкг железа, извлечь 1 мл, добавить 1 мл раствора бипиридина, разбавить водой до 10 мл и посмотреть окраску. Повторять процессы разбавления до тех пор, пока окончательно разбавленный раствор не будет содержать менее 50 мкг; 8) подсчитать содержание железа в первоначальной пробе в весовых процентах и определить соотношение весового процента к объему (г/см³ × 100);

На легко экстрагируемое железо:

9) Отмерить один совок пробы в пробирку. Добавить 5 мл H₂SO₄ (одномолярной), в которой содержится один процент гидрохлорида гидроксиамина, встряхнуть и дать постоять 20 мин; 10) профильтровать и слегка нагреть фильтрат. Добавить 1 мл раствора бипиридина, как описано в процессе для общего железа. Разбавить водой до 10 мл; 11) продолжать так же, как в пунктах 6 и 7 для общего железа.

Данные анализов. *Общая медь* — результаты определения общего содержания меди в торфе, собранном на глубине одного фута от поверхности, позволяют оконтурить аномалию (60 г/т), которая простирается на несколько десятков метров к северу от рудного тела. Фоновое содержание меди порядка 12 г/т, так что соотношение равно 5:1.

Аналогичные определения общего содержания меди в поверхностном мху не дали никаких-либо аномальных содержаний над рудным телом.

Общее железо — содержание железа во мху указывает на наличие большой площадной аномалии (свыше 1%, против фонового содержания в 0,05%, или соотношение 20:1). Содержание в торфе почти аналогично. Исключение составляет минимальное содержание, достигающее только 0,5% против фонового в 0,1%, что выражается соотношением 5:1.

Легко экстрагируемое железо в сухом мху имеет менее четко очерченный контур аномалии, чем при определении

общего содержания в тех же пробах. Максимальное содержание 0,3%, против фонового 0,05%, дает соотношение 5 : 1. Легко экстрагируемое железо в торфе имеет аналогичное распределение, за исключением того, что «предельное» содержание составляет 0,1%, а фоновое — 0,05% (соотношение 2 : 1).

Сравнение общего содержания железа с железом, легко экстрагируемым, как в пробах торфа, так и сухого мха, показывает, что там, где общее содержание железа 0,03% и менее, почти все содержащееся железо экстрагируется в холодной кислоте.

По мере увеличения содержания железа, пропорция легко экстрагируемого железа постепенно уменьшается.

Как показали качественные анализы с ферроцианидом калия, легко экстрагируемое железо, в пробах торфа и растущего мха находится в окисном состоянии (Fe^{+3}). Неизвестно, является ли это результатом окисления после того, как были взяты пробы, или железо присутствовало в болоте в виде Fe^{+3} .

* * *

Наиболее контрастной является аномалия общего железа в растущем мху. Следующей по контрасту является аномалия общего железа и меди в торфе и «легко экстрагируемого» железа во мху, каждая из которых имеет соотношение 5 : 1 против фонового содержания.

Общая медь во мху и «легко экстрагируемое» железо в торфе не дают достаточно большого контраста, который являлся бы полезным критерием при разведке.

ЛИТЕРАТУРА

- Almond H. Rapid field and laboratory method for the determination of copper in soil and rock. — U. S. Geol. Surv. Bull., 1036—A, pp. 1—8, 1955.
Salmi M. Prospecting for bog-covered ore by means of peat investigation. — Bull. Comm. Geol. Finlande, vol. 169, p. 34, 1955.
Salmi M. Peat and bog plants as indicators of ore minerals in Vihanti ore field in Western Finland. — Bull. Comm. geol. Finland, vol. 175, p. 22, 1956.
Sandell E. B. Colorimetric determination of traces of metals. — Interscience Publishers, New York, p. 673, 1950.
Salmi M. On trace elements in peat. — Geol. Surv. Finland, Geotekn. Julk., vol. 51, p. 20, 1950.

Раздел

МЕТОДЫ АНАЛИТИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ ПРИ ГЕОХИМИЧЕСКИХ ПОИСКАХ

Н. Н. Павлова

(Центральная лаборатория
прикладной геохимии)

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАЛЫХ СОДЕРЖАНИЙ ТАНТАЛА

Описываемая методика является новым вариантом родаминового метода, предназначенного для определения малых содержаний тантала (от 1 до $2 \cdot 10^{-4}\%$).

Экстракционные методы концентрирования тантала имеют ряд преимуществ перед методами осаждения: они удобнее и обеспечивают более полное разделение элементов, так как при экстракции в значительно меньшей степени проявляется характерная для тантала и его спутников — ниобия, титана и циркония, «потеря индивидуальности».

В литературе описаны экстракционные методы выделения тантала, основанные на извлечении его различными органическими растворителями в виде фторидных или хлоридных комплексов или в виде органических внутрикомплексных соединений.

Исходя из предположения, что экстрагирование элемента в составе комплексной соли основного красителя должно быть более избирательным, чем извлечение этого элемента в виде галогенидного комплекса, мы разработали и применили новый метод концентрирования микрограммовых количеств тантала, основанный на экстрагировании фтортанталата бутилродамина С.

Этот способ концентрирования тантала показал высокую эффективность. Предложенные условия экстракции обеспечивают практически полное выделение тантала и сводят до минимума мешающее влияние других элементов, что позволяет проводить с высокой чувствительностью анализ проб практически любого состава.

Реактивы. Для проведения анализа рекомендуется пользоваться следующими реактивами:

1. Кислота фтористоводородная, 40%.

2. Кислота серная, уд. веса 1,84 (1:1) и (1:2). Продажную кислоту разбавляют водой в отношении (4:1), наливают в фарфоровую чашку и помещают на горячую песчаную баню.

После появления паров серной кислоты нагревают чашку еще 15—20 мин. После охлаждения профильтровывают через стеклянный фильтр.

3. Калий фтористый кислый.

4. Калий пирофернокислый. Готовят из перекристаллизованного бисульфата калия. Бисульфат калия расплавляют в фарфоровой или кварцевой чашке и выдерживают в слабонагретом муфеле до прекращения выделения паров воды и начала появления паров серной кислоты. После охлаждения затвердевшую массу измельчают в ступке.

5. Едкий натр—20% и 0,5% водные растворы.

6. Окись магния—2% раствор в соляной кислоте (1:1).

7. Хлорное железо—3% водный раствор.

8. Активированный уголь заливают серной кислотой (1:2) и кипятят 2—3 мин. Когда уголь оседает, кислоту сливают и повторяют кипячение со свежей порцией кислоты. Промывают несколько раз водой (декантация), отфильтровывают и сушат в сушильном шкафу при температуре 40—50°.

9. «Фон 1»—2% раствор щавелево-кислого аммония в серной кислоте (1:5).

10. «Фон 2»—3—4% раствор щавелево-кислого аммония в серной кислоте (1:2).

11. Калий фтористый: а) раствор, содержащий 12 г фтора в 100 мл; 60 г KF·2H₂O растворяют в 100 мл воды и профильтровывают. Хранят в полиэтиленовой посуде; б) раствор, содержащий 4 г фтора в 100 мл. Готовят растворением 20 г KF·2H₂O в 100 мл, как описано выше.

12. Бутилродамин С—0,5% и 0,1%-ный водные растворы.

13. Родамин 6Ж—0,2% водный раствор.

14. Бензол «для криоскопии» или перегнанный бензол других марок.

15. Ацетон безводный. Продажный ацетон высушивают хлористым кальцием и перегоняют.

16. Стандартные растворы тантала.

Раствор A, содержащий 100 мкг/мл, 25 мкг пятиокси тантала расплавляют с 4—5 г пирофернокислого калия на плитке в кварцевом или фарфоровом тигле и затем 5—7 мин выдерживают в муфеле, нагретом до 700—800°. Тигель вынимают, охлаждают, добавляют 7—10 капель концентрированной серной кислоты и сплавляют снова, как указано выше. Эту операцию повторяют 3—4 раза. Охлажденный тигель помещают в 250 мл нагретого до кипения «фона 2» и растворяют плав при помешивании. Тигель вынимают, обмывают небольшим количеством воды и выдерживают раствор на слабонагретой бане 40—50 мин. Раствор переводят в мерную колбу емкостью 250 мл, быстро охлаждают, доводят до метки водой и перемешивают.

Раствор B. Отбирают 2 мл раствора A в мерную колбу емкостью 100 мл, доводят до метки «фоном 2» и перемешивают.

Один миллиметр полученного раствора содержит 2 мкг пятиокси тантала.

Для построения калибровочного графика в пробирки из безборового стекла для экстракции с притертыми пробками вводят объемы стандартного раствора B, содержащие 0,0, 2,0, 4,0, 6,0, 8,0, 10,0 мкг Ta₂O₅. Доводят объем «фоном 2» до 20 мл, добавляют 1 мл 0,1% раствора бутилродамина C (в случае применения родамина 6Ж—2 мл 0,2% раствора), перемешивают. Приливают 15 мл бензола, 2 мл раствора фтористого калия (раствор B) и сразу же экстрагируют в течение 30 сек.

Через 20—30 мин. переносят сухой пипеткой с грушей 13 мл экстракта в мерный сухой цилиндр или мерную колбу емкостью 25 мл, доводят объем ацетоном до 25 мл и перемешивают.

Оптическую плотность раствора измеряют на спектрофотометре СФ-4 при толщине слоя 5 см $\lambda=560 \text{ m}\mu$ (при работе родамином 6Ж $\lambda=530 \text{ m}\mu$) или на фотоколориметре с применением соответствующих светофильтров. Растворы проб, подготовленные для колориметрирования, должны быть 12Н по серной кислоте и 3—4% по щавелевокислому аммонию. Содержание сернокислых солей не должно превышать 1 г в 20 мл.

Подготовка проб к определению. I вариант: (для содержаний тантала от 0,0002—0,0003% до 0,0п%).

Навеску пробы 1 г (или меньшую) обрабатывают в платиновой чашке 15—20 мл плавиковой кислоты и выпаривают до суха на песчаной бане.

Добавляют 4 г бифторида калия*, расплавляют и подсушивают на плитке. Добавляют в горячем муфеле (900—1000°). Остывший плав растворяют в 7—8 мл концентрированной серной кислоты, осторожно подогревая на песчаной бане.

Содержание чашки упаривают до появления густых паров серной кислоты, после чего остаток сплавляют в муфеле до получения прозрачного плава. Остывший плав растворяют при нагревании в 30 мл «фона 1», переносят раствор в стакан емкостью 50 или 100 мл и ополаскивают чашку небольшим количеством воды. Добавляют 100—150 мг активированного угля и кипятят 3—5 мин. Горячий раствор отфильтровывают через пористый фильтр, обмывают стакан и фильтр небольшими порциями горячей воды. Если объем раствора будет превышать

* Сплавление с бифторидом калия обеспечивает разложение проб самого различного состава, за исключением материалов, содержащих значительные количества кассiterита. При анализе проб, свободных от элементов, затрудняющих разложение (цирконий, вольфрам), сплавление навески можно проводить с пирофернокислым калием. После выпаривания с плавиковой кислотой в чашку добавляют 4 г пирофернокислого калия, несколько капель концентрированной серной кислоты и сплавляют в муфеле до получения прозрачного плава. Далее растворяют плав в «фоне 1» и проводят экстракцию, как в первом варианте.

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ БЕРИЛЛИЯ С БЕРИЛЛОНОМ II В ГОРНЫХ ПОРОДАХ

Сущность метода. Метод основан на спектрофотометрическом определении бериллия по реакции с бериллоном II при pH 12,5 (Лукин, Заварихина, 1956).

Бериллий отделяют от сопутствующих элементов экстрагированием его ацетилацетоната четыреххлористым углеродом в присутствии комплексообразователя — трилона Б при pH 6—8 (Тогивага, Sherman; 1957).

Метод применим для определения бериллия в горных породах при содержании, превышающем $1-2 \cdot 10^{-5}\%$. Высокая чувствительность метода обеспечивается количественным отделением бериллия от мешающих элементов.

Реактивы. Для проведения анализа рекомендуется пользоваться следующими реактивами:

1. Кислота плавиковая, 40%-ная.
2. Кислота соляная, уд. вес 1,19.
3. Кислота соляная (1 : 1).
4. Кислота азотная, уд. вес 1,4.
5. Кислота серная (1 : 1).
6. Кислота хлорная, 70%-ная.
7. Аммиак (1 : 1).
8. Натр едкий, 0,5 Н раствор, приготовленный из концентрированного раствора щелочи.
9. Калий бифторид (безводный).
10. Трилон Б, 15%-ный раствор нейтрализованный аммиаком по феноловому красному.
11. Трилон Б, 0,1%-ный раствор, приготовленный из 15% путем разбавления последнего водой.
12. Раствор комплексообразователя, 5% по трилону Б и 0,5% по винной кислоте, нейтрализованный по универсальной индикаторной бумаге раствором щелочи до pH 7 (свежеприготовленный).
13. Ацетилацетон, 5%-ный, водный раствор.
14. Четыреххлористый углерод.
15. Бериллон II, 0,02%-ный водный раствор.
16. Феноловый красный, 0,1%-ный спиртовый раствор.
17. «Фон» — раствор, содержащий 10 мл соляной кислоты уд. вес 1,19, 100 мл аммиака (1 : 1) и 100 г сернокислого калия в 1 л.
18. Типовые растворы бериллия: а) Исходный раствор: 1 мл раствора содержит 1 мг бериллия. (1 г металлического бериллия растворяют в 100 мл соляной кислоты (1 : 4), переводят раствор в мерную колбу емкостью 1 л и доводят водой до

30 мл (метка на стакане), избыток воды удаляют упариванием раствора.

Остывший раствор* помещают в делительную воронку, добавляют 2 мл 0,5% раствора бутилродамина С, 20 мл бензола, 2 мл раствора фтористого калия (раствора А), затем экстрагируют в течение 30 сек.

После расслаивания водный слой сливают в другую делительную воронку, добавляют 20 мл бензола и вторично экстрагируют. Оба бензольных экстракта помещают в фарфоровый тигель (№ 5) и удаляют бензол выпариванием на слабонагретой песчаной бане. Краситель разрушает проカリванием осадка в муфеле ($500-700^\circ$). Остаток смачивают несколькими каплями концентрированной серной кислоты, добавляют 0,2 г пиросульфата калия и сплавляют в муфеле. Плав растворяют при нагревании в 20 мл «фона 2» и переводят водой в пробирку из безборового стекла для колориметрирования (если раствор упаривается, его разбавляют до объема 20 мл водой). Продолжают анализы так же, как при построении калибровочного графика.

II вариант (Чувствительность определения 0,0001—0,0002%). Навеску пробы 3 г помещают в платиновую чашку, добавляют 1 мл 3% раствора FeCl_3 и 2 мл 2% раствора MgO в соляной кислоте (1 : 1). Добавляют 15—20 мл плавиковой кислоты, выпаривают досуха на песчаной бане, добавляют 6 г бифторида калия, сплавляют и подсушивают на горячей плитке.

Сплавляют в муфеле до получения прозрачного плава. Чашку охлаждают, осторожно приливают 8—10 мл концентрированной серной кислоты. После прекращения бурной реакции чашку помещают на песчаную баню, выдерживают до появления паров серной кислоты и доплавляют в слабонагретом муфеле.

Охлажденный плав растворяют в 100 мл 5%-ной серной кислоты при нагревании. В горячий раствор добавляют несколько капель фенолфталеина и небольшими порциями 20%-ного раствора едкого натра до появления малиновой окраски. Прибавляют 20 мл избытка раствора едкого натра и выдерживают на слабонагретой песчаной бане в течение 40—50 мин (изредка помешивая) для коагуляции выпавшего осадка гидроксидов.

Осадки отфильтровывают через фильтр с белой лентой, промывают горячим 0,5%-ным раствором едкого натра и, развернув фильтр, смывают осадок в стакан емкостью 50—100 мл тридцатью миллилитрами фона I. Нагревают до полного растворения осадка и продолжают анализ, как описано в предыдущем варианте.

* Выпавшие соли перед экстракцией растворяют слабым нагреванием раствора.

метки); б) Рабочий раствор—1 мл раствора содержит 0,001 мл бериллия. Готовят путем последовательных разбавлений исходного раствора.

Ход анализа. Разложение анализируемого материала. Навеску пробы 0,1—1 г помещают в платиновую чашку, смоченную водой, приливают 10—15 мл плавиковой кислоты, перемешивают и упаривают на умеренно нагретой песчаной бане досуха. К сухому остатку прибавляют 3—6 г бифторида калия, ставят чашку на плитку с сильным нагревом и выдерживают на ней до затвердевания расплавившегося бифторида. Затем переносят чашку в муфель и производят сплавление при 850—900° С до получения прозрачного плава.

По охлаждении приливают 15—20 мл серной кислоты (1:1), смывая плав со стенок чашки, перемешивают и упаридают сначала на песчаной бане, а потом на открытой плитке до прекращения выделения паров сернистого ангидрида, после чего остаток сплавляют с образовавшимся пиросульфитом при температуре 600—650° С.

Переводят плав горячей водой в стакан емкостью 300 мл, приливают 10 мл соляной кислоты (уд. вес 1,19), доводят объем водой до 100 мл и нагревают раствор до полного растворения солей.

Подготовка раствора к экстракции. Нейтрализуют раствор аммиаком (1:1) до появления мутноты, растворяют ее, добавляя несколько капель соляной кислоты (1:1), прибавляют 10—30 мл, в зависимости от величины навески, 15%-ного раствора трилона Б и нагревают до кипения.

Охлаждают раствор, вводят 2—3 капли фенолового красного и нейтрализуют аммиаком (1:1) до превращения желтой окраски индикатора в красную. Если в пробе содержится много железа, нужное значение pH раствора устанавливают, используя универсальную индикаторную бумагу.

Экстракция ацетилацетоната бериллия. Раствор переводят в делительную воронку емкостью 350—400 мл, доводят объем водой до метки 140 мл, прибавляют 10 мл раствора ацетилацетоната, перемешивают, приливают 20 мл четыреххлористого углерода и экстрагируют ацетилацетонат бериллия в течение 1 мин. Затем экстракт сливают в другую делительную воронку, в которую предварительно налито 20 мл 0,1%-ного водного раствора трилона Б, и встряхивают в течение 1 мин.

Разрушение органического экстракта. Промытый органический слой сливают в стаканчик, емкостью 50 мл, прибавляют по 3 мл азотной и хлорной кислот и, прикрыв часовым стеклом, нагревают на слабой плитке до удаления четыреххлористого углерода. Снимают стекло, выпаривают раствор до влажных солей, снова прибавляют 3 мл азотной и хлорной кислот и выпаривают досуха.

Подготовка пробы к колориметрированию и измерение оптической плотности образовавшегося комплексного соединения. Сухой остаток переводят в мерную колбочку емкостью 25 мл горячей водой, которую добавляют приблизительно до 10 мл, вводят 1 мл раствора комплексообразователя, перемешивают, приливают 2 мл 0,5 N раствора щелочи, снова перемешивают раствор. Далее прибавляют при перемешивании 5 мл раствора бериллона, доводят раствор водой до метки и снова перемешивают его. Измеряют оптическую плотность образовавшегося комплекса на спектрофотометре СФ-4 при длине волн 620 мкм и ширине щели 0,4, используя кюветы фотоколориметра ФЭК-М или ФЭК-М-56 длиной 5 см.

Построение калибровочного графика. В стаканы емкостью 300 мл наливают по 100 мл раствора «фона» (реактив 17), 300 мл наливают по 100 мл 15%-ного раствора трилона Б, 2—3 капли фенолового красного, и далее поступают так, как описано в ходе анализа.

По описанной методике в лаборатории проанализировано около 100 проб. Некоторые результаты определения бериллия сравнивались с результатами, полученными спектрографическим методом (таблица).

Номера пробы	Результаты определения бериллия, %		Отклонение химических результатов от спектральных	
	спектральный метод	спектрофотометрический метод	абсолютные, %	относительные, %
1г	0,00035	0,00026	-0,00009	-26,7
3г	0,00010	0,00011	+0,00001	+10,0
4г	0,00035	0,00032	-0,00003	-8,5
5г	0,00040	0,00034	-0,00006	-15,0
6г	0,00060	0,00052	-0,00008	-13,3
Эталон 7	0,00010	0,00011	+0,00001	+10,0
8	0,00030	0,00032	+0,00002	+6,6
9	0,0010	0,00092	-0,00008	-8,0
59478	0,00040	0,00029	-0,00011	-27,5
59492	0,00020	0,00024	+0,00004	+20,0
59523	0,00020	0,00030	+0,00010	+50,0
59536	0,00070	0,00082	+0,00012	+17,7
1792	0,00018	0,00050	+0,00002	+4,1
1828	0,00080	0,00090	+0,00010	+12,5
1825	0,0011	0,0011	0,0000	0
1835	0,0010	0,00085	-0,00015	-15
28590	0,00070	0,00070	0,0000	0
2 595	0,00040	0,00050	+0,00010	+25
28597	0,00080	0,0010	+0,00020	+25
28598	0,00080	0,00080	0,0000	0

Среднее случайное отклонение результатов определения бериллия спектрофотометрическим методом от среднего результата определения бериллия спектрографическим методом в интервале концентраций от 0,0001 до 0,001% в пробах составляет $\pm 14,7\%$, среднее систематическое отклонение $+3,4\%$.

М. А. Шемякина

(Центральная лаборатория
прикладной геохимии)

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФТОРА ПО ОСЛАБЛЕНИЮ ОКРАСКИ КОМПЛЕКСА ТОРИЯ С АРСЕНАЗО*

Принцип метода. Фотоколориметрическое определение фтора основано на ослаблении синей окраски комплекса тория с арсеназом при pH-2 вследствие связывания тория в прочный фторидный комплекс.

Отделение фтора от мешающих ионов (фосфат-ион, сульфат-ион, вольфрамат-ион, трехвалентное железо, алюминий) проводят отгонкой в виде кремнефтористоводородной кислоты из смеси серной и фосфорной кислот в присутствии кварца или осаждением кремнекислоты, гидратов полуторных окислов и фосфата аммиаком в присутствии избытка соли железа.

Для вскрытия проб, в зависимости от их состава, применяют разложение кислотами непосредственно в процессе отгонки, сплавление с содой, с окисью цинка и содой, с окисью цинка и карбонатом калия — натрия или с перекисью натрия.

Чувствительность определения — 0,001% с применением отгонки и 0,005—0,008% при гидролитическом отделении мешающих компонентов. Средняя относительная погрешность определения составляет 15—20%.

Необходимая аппаратура: 1) перегонная колба емкостью 150—250 мл, снабженная ловушкой Кельдала для улавливания серной и фосфорной кислот и муфтой для термометра; 2) колба емкостью 1 л (парообразователь); 3) холодильник шариковый; 4) колбонагреватели электрические (два); 5) термометр 0—250°.

Реактивы. Для метода отгонки:

1. Кислота серная 1:1 и 1:2. Готовят из концентрированной серной кислоты, предварительно разбавленной водой в отношении 4:1, нагретой до появления паров, охлажденной и отфильтрованной через стеклянный фильтр.

2. Натрий — калий углекислый.

* Инструкция составлена на основе работ авторов метода И. Б. Смирновой-Мойжес и И. А. Столяровой (ВСЕГЕИ).

3. Кислота фосфорная, концентрированная. Продажную кислоту нагревают до загустения. Добавляют 2—3 капли KMnO₄, по охлаждении доводят до прежнего объема.

4. Песок кварцевый. Промывают серной кислотой, дистиллированной водой и затем подсушивают и прокаливают в муфеле.

5. Пористые стеклянные пластиинки.

Для гидролитического отделения мешающих компонентов аммиаком:

1. Кислота соляная (1:1).

2. Аммиак концентрированный.

3. Натрий углекислый безводный, 3%-ный раствор.

4. Аммоний хлористый, 2%-ный раствор.

5. Железо хлорное, 25%-ный раствор.

6. Окись цинка.

Для последующего хода анализа:

1. Кислота соляная (1:1).

2. Аммиак (1:10).

3. Стандартные растворы фтора. Навеску 0,221 г химически чистого сухого фтористого натрия растворяют в 1 л дистиллированной воды. Один миллиметр раствора содержит 0,1 мг фтора (раствор \pm); 100 мл раствора I разбавляют водой до 1 л. Получают раствор II, содержащий 10 мкг фтора в 1 мл.

4. Стандартный раствор тория. Один грамм азотнокислого тория (тетрагидрат) растворяют в 1 л воды. Титр раствора устанавливают весовым методом. Разбавлением полученного раствора готовят раствор, содержащий 30 мкг тория в 1 мл. На каждые 100 мл (при изготовлении) последнего раствора добавляют 1 мл концентрированной соляной кислоты.

5. Арсеназо, 0,05%-ный водный раствор.

6. Индикатор α — динитрофенол, насыщенный водный раствор.

7. Раствор для колориметрирования. Смешивают 50 мл стандартного раствора тория и 20 мл 0,05%-ного раствора арсеназо. Готовят раствор непосредственно перед колориметрированием, так как он годен не более 15—20 мин.

8. Солевой раствор: 2 г NH₄Cl, 8 г KCl и 8 г NaCl растворяют в 1 л дистиллированной воды.

Ход анализа. Р а з л о ж е н и е. Породы, разлагаемые кислотами (фосфориты, фторокарбонаты), Навеску 0,1—0,2 г помещают в дистилляционную колбу, обмывают стенки колбы (20—30 мл воды) и начинают отгонку (разложение пробы происходит в процессе отгонки).

Породы, неразлагаемые кислотами и содержащие более 0,03—0,05% фтора. Навеску 0,1—0,2 л, содержащую не более 40—50 мл кремнекислоты, сплавляют в платиновом тигле с 2—3 г соды до прекращения выделения пузырьков. Плав выщелачивают водой, не отфильтровывая осадка, после охла-

ждения нейтрализуют серной кислотой (1:1) и помещают в дистилляционную колбу.

Породы, неразлагаемые кислотами, с низким содержанием фтора. Навеску 0,5 г сплавляют в платиновом или никелевом тигле (с 0,6 г окиси цинка и 3—4 г карбоната калия — натрия) в течение 15 мин на слабом огне и 15—20 — на сильном. Сплав выщелачивают водой и отфильтровывают осадок, промывая его несколько раз 3%-ным раствором соды. Фильтрат после охлаждения нейтрализуют серной кислотой (1:1) и помещают в дистилляционную колбу.

Сульфидные пробы. Навеску 0,5—1 г сплавляют в никелевом тигле с 3 г перекиси натрия. Сплав выщелачивают водой, после охлаждения нейтрализуют серной кислотой (1:1) и помещают в дистилляционную колбу.

Отгонка. В дистилляционную колбу, куда помещена навеска или переведенная в раствор пробы, прибавляют 30 мл серной кислоты (2:1), 2 мл концентрированной фосфорной кислоты, 0,1—0,2 г кварцевого песка и несколько крупинок пористого стекла для предотвращения толчков при кипении.

Парообразователь наполняют водой более чем наполовину, также положив на дно несколько крупинок пористого стекла. Парообразователь и перегонную колбу нагревают на электрических колбонагревателях. Приемником служит стакан емкостью 250—300 мл.

Нагревают колбу с водой до кипения, выпуская пар на воздух. Затем нагревают дистилляционную колбу до 125—130°, после чегопускают в нее пар.

В дистилляционной колбе поддерживают температуру $140 \pm 5^\circ$ и проводят отгонку с водяным паром, пока в приемнике не соберется около 20 мл дистиллята. Последний переносят в мерную колбу емкостью 250 мл, доливают водой до метки и перемешивают.

Разложение и отделение мешающих компонентов гидролитическим путем. Навеску 0,1—0,5 г в зависимости от содержания фтора сплавляют с шестикратным количеством соды (соду взвешивают на технических весах) и 0,6 г ZnO.

Сплав выщелачивают 40—50 мл горячей воды. Не отфильтровывая осадка, нейтрализуют по каплям соляной кислотой (1:1) до отчетливой кислой реакции по лакмусу. На это расходуется приблизительно 14 мл кислоты, если было взято 3 г соды.

К кислому раствору прибавляют 1—2 мл 10%-ного раствора FeCl_3 , а также аммиак до слабого запаха, и нагревают раствор с выпавшим осадком. После коагуляции осадка последний отфильтровывают и промывают 20—25 мл 2%-ного раствора хлористого аммония. Фильтрат переносят в мерную колбу емкостью 250 мл, доливают водой до метки и перемешивают.

Колориметрирование. Аликовтную часть дистиллята или фильтрата после отделения мешающих компонентов гидроли-

тическим путем, содержащую не более 50—60 мкг фтора, помещают в мерную колбу емкостью 50 мл, добавляя дистиллированную воду до объема приблизительно 40 мл, 5 капель индикатора — а — динитрофенола, соляной кислоты (1:1) по каплям до обесцвечивания индикатора. Затем добавляют аммиак (1:10) до перехода индикатора в желтый цвет и еще 1—2 капли избытка.

Готовят раствор для колориметрирования и приливают в колбу 7 мл последнего. Доводят раствор водой до метки, перемешивают и колориметрируют на фотоколориметре ФЭК-Н-57 или ФЭК-5-6 при длине волны 575 мкг. При этом роль «измеряемого раствора» выполняет «нулевой раствор»; раствором сравнения служит исследуемая пробы.

Окраска растворов устойчива в течение нескольких суток. Содержание фтора в аликовтной части определяют по калибровочной кривой.

Построение калибровочной кривой. В мерные колбы емкостью 50 мл помещают объемы стандартного раствора, содержащие 0, 5, 10, 20, 30, 40 и 50 мкг фтора, доливают дистиллированной водой приблизительно до 40 мл и далее поступают, как при анализе проб. Строят калибровочную кривую, откладывая на оси ординат оптическую плотность, а на оси абсцисс — количество микрограмм фтора.

Для построения калибровочной кривой измеряют разность окрасок нулевого раствора, а также растворов с возрастающими количествами фтора. Измерения проводят в следующем порядке: 1) стандарт — нулевой раствор; 2) стандарт — стандарт;

Измерения оптической плотности проб проводят в порядке: 1) пробы — «холостая»; 2) пробы — пробы.

Если отделение фтора проводилось гидролитическим путем, необходимо выравнивать солевой состав пробы. Для этого в колбочки емкостью 50 мл вводят по 25 мл солевого раствора, добавляют типовой раствор фтора в количестве 0, 10, 20, 30 мг и строят калибровочную кривую. В дальнейшем, если отбирают аликовту менее 25 мл, то доводят объем солевым раствором до 25 мл.

С. Ю. Пукарев

(Центральная лаборатория
прикладной геохимии)

ПОЛУКОЛИЧЕСТВЕННЫЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ГЕОХИМИЧЕСКИХ ПРОБ С ПОВЫШЕННОЙ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬЮ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕТОДОМ ПРОСЫПКИ С ПРИМЕНЕНИЕМ СИЛЬНОТОЧНОЙ ТРЕХФАЗНОЙ ДУГИ И МЕТОДОМ ИСПАРЕНИЯ ИЗ КАНАЛА УГОЛЬНОГО ЭЛЕКТРОДА С ПРИМЕНЕНИЕМ БОЛЬШИХ ТОКОВ

За последние годы геохимические методы поисков полезных ископаемых получили в СССР широкое развитие. В результате геохимических исследований сделаны важные теоретические обобщения, которые легли в основу разработки геохимических методов поисков.

В связи с этим в последнее время все больше расширяется применение геохимических методов при геологопоисковых работах и дальнейшая разработка их является одной из наиболее важных проблем геохимии. При геохимических поисках и исследованиях в качестве основного аналитического метода используется спектральный анализ, поскольку он имеет следующие преимущества: 1) возможность одновременного определения целого ряда элементов; 2) простота работы; 3) низкая стоимость определений; 4) возможность производить большое количество определений.

Однако применение массового полуколичественного анализа на 30—40 элементов на призменных приборах средней дисперсии не удовлетворяют требованиям, предъявляемым к чувствительности при решении тех или иных геохимических задач.

Недостаточная чувствительность анализа не позволяет выявить истинные ореолы рассеяния. При этом могут быть оконтурены поля ореолов рассеивания элементов лишь со сравнительно высокими концентрациями элементов, тогда как периферийные части поля ореолов рассеивания с более низкими концентрациями элементов не будут обнаружены (Янишевский, Григорян и др., 1963).

Задача повышения чувствительности анализа металлометрических проб на халькофильные элементы с достижением и превышением для большинства элементов кларковых значений была решена в ВИТРе.

Данная методика позволяет определять присутствие важных элементов — индикаторов почти во всех пробах, но является, по нашему мнению относительно трудоемкой и охватывает лишь ограниченную группу элементов.

В большинстве случаев геохимические поиски и исследования требуют применения массового полуколичественного ана-

лиза с определением 30—40 элементов. В связи с этим, встала задача полуколичественного анализа с повышением чувствительности по сравнению с методом испарения из канала угольного электрода и методом просыпки при введении порошков в зону разряда при силе тока 15 А. При этом производительность не должна уменьшаться в сильной степени.

Для решения этой задачи проводится раздельная съемка спектра при анализе на группу легколетучих и среднелетучих элементов и при анализе на группу труднолетучих. В первом случае применяется метод просыпки — вдувания с использованием сильноточной трехфазной дуги, во втором — метод испарения из канала угольного электрода, сила тока — 40 А. В обоих случаях применяется спектрограф ДФС-13.

Замена при массовом полуколичественном анализе призменного спектрографа средней дисперсии на дифракционный (ДФС-13), имеющий значительную дисперсию (4—2 А/мм), сама по себе позволяет повысить чувствительность анализа (Калинин, Файн, 1960).

Для полного использования возможности прибора в смысле повышения чувствительности желательно вести съемку спектра во втором порядке (дисперсия 2 А/мм).

Но при этом фотографируется одновременно ограниченная спектральная область 500 Å. Это является недостатком прибора, так как однократная съемка спектра при применении спектрографа ДФС-13 при работе во втором порядке не позволяет полностью использовать возможности прибора в смысле достижения относительно высокой чувствительности анализа на 30—40 элементов, ввиду отсутствия чувствительных линий для значительного числа элементов в выбранной области спектра.

Например, при работе с решеткой 600 штр/мм во втором порядке (ДФС-13) возможна съемка спектра в диапазоне 500 Å от 3000 Å до 3500 Å, при этом чувствительность определения некоторых элементов — мышьяка, сурьмы, кадмия, тантала, тория, урана, золота, гафния и хрома — приблизительно такая же, как и на кварцевом спектрографе, а таллий, свинец, галлий, ртуть, фосфор, теллур, кремний не имеют в этом интервале чувствительных линий и не могут определяться при малых содержаниях (Калинин и др., 1962).

При съемке участка спектра 2500—3000 Å во втором порядке также нельзя повысить чувствительность анализа одновременно на 30—40 элементов по той же самой причине.

Представляется рациональным проведение анализа, обеспечивающего широкие геохимические исследования, при двух раздельных съемках спектра с повышением чувствительности для группы легколетучих и среднелетучих элементов и группы труднолетучих.

Анализ легколетучих и среднелетучих элементов проводится методом просыпки — вдувания с применением сильноточной

Таблица 1

Чувствительность определения и аналитические линии
при полуколичественном анализе методом просыпки
с применением сильноточной трехфазной дуги

трехфазной дуги. Источник сильноточной трехфазной дуги для метода просыпки — вдувания, предложенный и впервые использованный А. А. Гусельниковым и А. В. Паутовым, позволяет повысить чувствительность определения некоторых легколетучих и среднелетучих элементов: мышьяка, золота, таллия, германия, вольфрама, молибдена, ниобия, теллура по сравнению с чувствительностью определений, полученных при полном испарении из канала угольного электрода и при введении порошков воздухом в зону разряда при силе тока 15 А (Гусельников, 1961).

Съемка спектра проводится в первом порядке в области 2500—3000 Å, с применением решетки, имеющей максимальную освещенность в ультрафиолетовой области с максимумом ~2900 Å, хотя чувствительность определения ниже, по сравнению с чувствительностью, полученной при работе во втором порядке. Работать во втором порядке в данном случае непредставляется возможным, ввиду ограниченного рабочего участка спектра — 500 Å.

Ниже (табл. 1) приводятся аналитические линии, кларковые содержания и чувствительности определения легколетучих и среднелетучих элементов в сравнении с чувствительностью, достигаемой при испарении из канала угольного электрода при силе тока 15 А.

Из табл. 1 видно, что чувствительность определения для большинства элементов достигает и превышает их кларковые содержания. Для элементов — мышьяка, сурьмы, кадмия, индия, золота — чувствительность определения недостаточна и не может удовлетворить требованиям геохимических исследований.

Те образцы, для которых нужна более высокая чувствительность определения на указанные элементы, необходимо анализировать методом, предложенным ВИТРом.

Условия проведения анализа. Применяется спектрограф ДФС-13, решетка 600 штр/мм, первого порядка, рабочая область 2500—3500 Å; фотопластинки спектральные тип П; трехфазная дуга, сила тока на каждой фазе 40 А; время экспозиции 20—30 сек, материал проб вводится в разряд электромагнитным вибратором; электроды угольные спектральные чистые; воздушное дутье осуществляется с помощью вентилятора общей вытяжной системы.

Анализ труднолетучих элементов проводится методом испарения материала проб из канала угольного электрода с применением повышенной силы тока 40 А, рабочий участок спектра — 500 Å решетка 600 штр/мм, второй порядок.

При повышении силы тока от 15—20 А до 40—45 А увеличивается скорость испарения материала проб и при ведении съемки спектров в две выдержки происходит более резкая фракционная отгонка легколетучих и среднелетучих компонентов,

Элемент	Аналитическая линия Å	Определяемая концентрация, %		Кларк элементов, вес. % (по А. П. Виноградову)	
		просыпка с использованием трехфазной дуги	полное испарение из канала угольного электрода с. т. 15 А	в изверженных породах	в осадочных породах
Ванадий . . .	3183,98	0,0001	0,001	9·10 ⁻³	1,3·10 ⁻²
Висмут . . .	3067,71	0,00003	0,001	9·10 ⁻⁷	1·10 ⁻⁶
Вольфрам . . .	2946,98	0,0003	0,01	1,3·10 ⁻⁴	2·10 ⁻⁴
Галлий . . .	2913,64	0,0001	0,001	1,5·10 ⁻³	3·10 ⁻³
Германий . . .	3039,06	0,00003	0,001	1,4·10 ⁻⁴	2·10 ⁻⁴
	2651,18				
Золото . . .	2675,95	<0,0003	0,001	4,3·10 ⁻⁷	1·10 ⁻⁷
Индий . . .	3256,09	0,0003	0,001	2,5·10 ⁻⁵	5·10 ⁻⁶
	3039,36				
Кадмий . . .	3261,05	0,0003	0,01	1,3·10 ⁻⁵	3·10 ⁻⁵
Кобальт . . .	3453,51	0,0001	0,001	1,8·10 ⁻³	2·10 ⁻³
Литий . . .	3232,61	<0,001	0,01	3,2·10 ⁻³	6·10 ⁻³
Молибден . . .	3132,59	0,00003	0,0003	1,1·10 ⁻⁴	2·10 ⁻⁴
	3170,33				
Медь . . .	3247,54	<0,0001	0,0001	4,7·10 ⁻³	5,7·10 ⁻³
	3273,96				
Марганец . . .	2801,08	<0,0003	0,001	1·10 ⁻¹	6,7·10 ⁻²
Мышьяк . . .	2860,40	0,003	0,01	1,7·10 ⁻⁴	6,6·10 ⁻⁴
Никель . . .	3050,82	0,0001	0,001	5,8·10 ⁻³	9,5·10 ⁻³
Ниобий . . .	3163,49	0,0003	0,01	2·10 ⁻³	2·10 ⁻³
Олово . . .	2839,98	0,0001	0,001	2,5·10 ⁻⁴	1·10 ⁻³
	3175,05				
Ртуть . . .	2536,52	0,003	0,1	8,3·10 ⁻⁶	4·10 ⁻⁵
Свинец . . .	2833,07	0,0001	0,001—0,003	1,6·10 ⁻³	2·10 ⁻³
Серебро . . .	3280,68	0,000003	0,0001	7·10 ⁻⁶	1·10 ⁻⁵
	3382,89				
Сурьма . . .	2598,06	0,001—0,003	0,01	5·10 ⁻⁵	2·10 ⁻⁴
Таллий . . .	2767,87	0,0001	0,01	1·10 ⁻⁴	1·10 ⁻⁴
Титан . . .	3088,03	<0,001	0,001	0,45	0,45
Фосфор . . .	2534,01	0,03	0,1—0,3	9,3·10 ⁻²	7,7·10 ⁻²
	2553,28				
Хром . . .	3014,76	<0,001	0,001	8,3·10 ⁻³	1·10 ⁻²
	314,92				
Цинк . . .	3345,02	0,001—0,003	0,01	8,3·10 ⁻³	8·10 ⁻³
Стронций . . .	3464,46	0,01	0,03	3,4·10 ⁻³	4,5·10 ⁻²

составляющих основу (Калинин, Файн, 1962; Русанов, 1948). В результате этого происходит ослабление фона в исследуемом спектре, — это создает благоприятные возможности для определения труднолетучих элементов и позволяет несколько повысить чувствительность анализа (Русанов, 1948). В частности, при определении тантала по линии 2714,67 при разделении

Таблица 2

Чувствительность определения и аналитические линии при полуколичественном анализе методом испарения из канала угольного электрода с применением тока 40 А
(рабочий участок спектра 2700—3180 Å)

Элемент	Аналитическая линия Å	Определяемая концентрация, вес. %		Кларк элементов, вес. %	
		полное испарение из канала электрода с т. 40 А, спектрограф ДФС-13	полное испарение из канала угольного электрода с т. 15 А спектрограф ИСП-28	в изверженных породах	в осадочных породах
Бериллий . . .	3130,42	<0,0001	0,0003	$3 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$
	3131,06	0,0003—0,001	0,01	$1 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-4}$
Гафний . . .	2773,38	0,0003—0,001	0,01	$2,9 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$
	2820,22	0,0003	0,003	$3,3 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-4}$
Иттрий . . .	2974,59	0,001	0,003	$2,9 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3}$
Иттербий . . .	2891,39	0,0003	0,0003	$2 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$
Лантан . . .	2893,07	0,03	0,01	$2 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$
Ниобий . . .	3163,40	<0,0003	0,01	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$
Скандий . . .	2822,13	0,03	0,001	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$3,2 \cdot 10^{-4}$
Уран . . .	2865,68	0,01	0,1	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$3,5 \cdot 10^{-4}$
Тантал . . .	2714,67	0,001	0,03	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$
Торий . . .	2870,41	0,001	0,01	$7 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$
Церий . . .	3063,01	<0,03	0,1	$1,7 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$
Цирконий . . .	2722,62	0,0003	0,001		

Таблица 3

Чувствительность определения и аналитические линии при полуколичественном анализе методом испарения из канала угольного электрода с применением больших токов
(рабочий участок спектра 2850—3330 Å)

Элемент	Аналитическая линия, Å	Определяемая концентрация, вес. %
Бериллий . . .	3130,42	0,0001
Гафний . . .	3131,06	0,0003
	3012,90	
Иттрий . . .	3242,30	0,0003
Иттербий . . .	3289,36	0,00003
Лантан . . .	3245,13	0,001—0,003
Ниобий . . .	3163,40	<0,0003
Скандий . . .	3269,90	0,001
Уран . . .	2865,68	0,01
Церий . . .	3063,01	<0,03
Торий . . .	2870,41	0,003
Тантал . . .	3311,16	0,01
Цирконий . . .	3273,04	0,0003

спектра анализируемых элементов и спектра основы (ток 40 А) создаются благоприятные условия еще и в том отношении, что максимально ослаблена становится полоса окиси кремния, налагающаяся на линию тантала.

С другой стороны, применение тока 40—45 А позволяет получить более высокую концентрационную чувствительности, чем при использовании тока 15—20 А. Это способствует повышению чувствительности и повышению точности определений (Калинин и Файн, 1962).

Концентрация чувствительности в среднем увеличивается в 1,3—1,5 раза.

При определении 12 труднолетучих элементов ведут съемку спектров участка, содержащего самые чувствительные аналитические линии 9—10 элементов, а для определения 2—3 элементов приходится использовать менее чувствительные линии.

Выбор участка спектра, а значит и выбор 9—10 элементов, самые чувствительные аналитические линии которых находятся в выбранном участке спектра, будет зависеть от значимости этих элементов при анализе данной партии проб.

Проводятся съемки одного из трех следующих участков спектра: 1) 2700—3180 Å; 2) 2850—3330 Å; 3) 2900—3380 Å.

В таблицах 2—4 приведены аналитические линии, кларковые значения и чувствительности определения труднолетучих элементов в сравнении с чувствительностью, получаемой при анализе методом испарения из канала угольного электрода при токе 15 А с применением ИСП-28:

При использовании области 2700—3180 Å охватываются чувствительные аналитические линии большинства труднолетучих элементов, за исключением иттрия, иттербия, скандия, лантана, но для иттрия и иттербия чувствительность определения по менее чувствительным линиям составляет соответственно 0,001 и 0,0003, что позволяет обнаруживать эти элементы в большинстве анализируемых проб.

При использовании области 2850—3330 Å охватываются чувствительные линии большинства труднолетучих элементов за исключением тантала и скандия, чувствительность определения последних по чувствительным линиям соответственно составляет 0,01 и 0,001%.

При работе в области 2900—3380 Å охватываются чувствительные линии большинства труднолетучих элементов за исключением тантала, тория, урана, но имеющаяся чувствительность определения этих элементов по менее чувствительным линиям не ниже чувствительности, достигаемой при массовом полуколичественном анализе на призменных спектрографах, соответственно составляет для тантала 0,01%, для тория — 0,003%, для урана — 0,030%.

При рассмотрении табл. 2, 3, 4 можно видеть, что достигаемая чувствительность определения урана, тантала, гафния,

тория; церия еще не может удовлетворять требованиям геохимических исследований, но значительное приближение порога чувствительности вышеуказанных элементов к их кларковым значениям в большинстве случаев позволяет получать вполне удовлетворительные результаты.

Таблица 4

Чувствительность определения и аналитические линии при полуколичественном анализе методом испарения из канала угольного электрода с применением силы тока 40 А
(рабочий участок спектра 2900—3380 Å)

Элемент	Аналитическая линия	Определяемая концентрация, вес. %
Бериллий . . .	3130,42 3131,06	<0,0001
Гафний . . .	3012,06	0,001
Иттрий . . .	3242,30	0,0003
Иттербий . . .	3289,36	0,00003
Лантан . . .	3245,13	0,001—0,003
Ниобий . . .	3163,40	0,0003
Скандий . . .	3353,73	0,0001—0,0003
Уран . . .	2906,91	0,03
Тантал . . .	3311,16	0,01
Торий . . .	3108,30	0,003
Церий . . .	3063,01	<0,03
Цирконий . . .	3273,04	0,0003

Условия проведения анализа. Применяется спектрограф ДФС-13; решетка 600 *штир/мм*, второй порядок, фотопластинки спектральные тип II; ток разряда 40 А; время экспозиции 2,5 мин; съемка спектров в две выдержки: первая — 30 сек, вторая — до полного испарения навески; электроды угольные спектрально чистые диаметром 6 мм; размеры канала электрода 4×6 со стерженьком в центре, верхний электрод заточен на конус.

В обоих случаях как при анализе на легколетучие и среднелетучие элементы, так и при анализе на труднолетучие применяется метод спектров сравнения. Съемка спектров комплексных эталонов в количестве 5—7 проводится на каждой фотопластинке, сравнение почернений ведется по нескольким линиям.

Необходимость съемки спектров эталонов на каждой пластинке была выяснена при сравнении ошибок воспроизведимости абсолютного почернения аналитических линий одной и той же пробы одной пластиинки с ошибками воспроизведимости почернения линий за некоторый, относительно длительный промежуток времени при съемке спектра этой пробы на различных пластинах. В первом случае относительная погрешность единичного измерения абсолютного почернения колеблется от 6—12%, во втором — от 10 до 24%. Сравнение проводилось при анализе

методом просыпки с применением сильноточной трехфазной дуги. Из приведенных данных видно, что применение съемки спектров эталонов на каждой пластиинке позволяет уменьшить ошибку воспроизведимости примерно в 2 раза. При анализе на труднолетучие элементы относительная погрешность единичного измерения почернения составляет 10—20%. При анализе группы легколетучих и среднелетучих элементов и группы труднолетучих элементов эталоны готовят одновременно соответственно на 20—25 и 12 элементов. Соотношение концентраций элементов, вводимых в один головной эталон, определяется, во-первых, наиболее вероятным соотношением этих элементов в природных образцах, во-вторых, значением кларка каждого элемента.

Ниже приводятся концентрации элементов в комплексных эталонах. Эталоны, применяемые при полуколичественном анализе методом просыпки с применением сильноточной трехфазной дуги, приведены в табл. 5. Для уменьшения влияния валового состава проб, готовятся эталоны на разных основах: 1) искусственной, имитирующей гранит, 2) известняковой, 3) искусственной, имитирующей основную изверженную породу.

Таблица 5
Эталоны, применяемые при полуколичественном анализе методом просыпки

Элементы (содержание, %)	Номера эталонов						
	1	2	3	4	5	6	7
Zn, Pb, Cu, Ti, P, Sr . . .	1,0	0,3	0,1	0,03	0,01	0,003	0,001
W, V, Au, Cu, Mo, Mn, As, Ni, Nb, Sn, Tl . . .	0,1	0,03	0,01	0,003	0,001	0,0003	0,0001
Ge, Bi, Cd, Hg, As, Cr, In	0,03	0,009	0,003	0,0009	0,0003	0,0009	0,00003

Из опыта нашей работы выясено, что 95—97% всех геохимических образцов являются изверженными породами кислого и среднего состава, и поэтому в основном используются эталоны, приготовленные на основе, имитирующей гранит.

В таблицах 1—4 приведены чувствительности определения, достигнутые при анализе силикатных пород. При анализе известняково-доломитовых образцов чувствительность определения уменьшается в среднем в 3—5 раз. На первый взгляд может показаться, что разделенная двухкратная съемка спектра проб значительно увеличит время выполнения полного полуколичественного анализа. Но нужно учесть, что суммарное время, затрачиваемое на съемку спектров методом просыпки (в среднем 25 сек) и методом форсированного испарения материала проб из канала электрода при силе тока 40 А (2,5 мин) не больше времени, затрачиваемого при съемке спектров проб методом испарения при силе тока 15 А (в среднем 3,5—4 мин).

Таким образом, при массовом анализе пород при геохимических исследованиях с целью повышения чувствительности анализа на 40—45 элементов анализ следует проводить раздельно на группу легколетучих и среднелетучих, а также на группу труднолетучих элементов при двухкратной съемке спектра на дифракционном спектрографе ДФС-13.

Повышение чувствительности определения легколетучих и среднелетучих элементов происходит вследствие применения сильноточной трехфазной дуги и дифракционного спектрографа ДФС-13.

Повышение чувствительности определения труднолетучих элементов происходит вследствие применения дифракционного спектрографа ДФС-13, а также увеличения скорости испарения и возможности более резкого фракционирования.

Увеличение концентрационной чувствительности способствует повышению точности определения. Для повышения точности определения полуколичественный анализ проводят по методу сравнения с эталонами. На каждой пластинке проводят съемку спектров 5—7 эталонов, валовой состав которых должен быть близок к валовому составу проб. Длительность анализа незначительно увеличивается по сравнению со временем, затраченным при массовом полуколичественном анализе методом испарения из канала угольного электрода при токе 15 А.

ЛИТЕРАТУРА

Гусельников А. А. Материалы VIII совещания работников лабораторий геологических организаций, вып. 4, Красноярск, 1961.

Калинин С. К. и Файп Э. Е. Спектральный анализ минерального сырья. Изд-во АН КазССР, Алма-Ата, 1962.

Калинин С. К., Файп Э. Е. и Переvertun В. М. Применение дифракционного спектрографа ДФС-3 для анализа минерального сырья. Изд-во АН КазССР, Алма-Ата, 1960.

Русанов А. К. Спектральный анализ руд и минералов. Госгеолиздат, 1948.

Янишевский Е. М., Григорян С. В. и др. Эндогенные ореолы рассеяния некоторых гидротермальных месторождений. Госгеолтехиздат, 1963.

B. B. Ильчева

(Центральная лаборатория
прикладной геохимии)

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ СПЕКТРАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВИСМУТА В СИЛИКАТНЫХ ПОРОДАХ

Данная методика применима для количественного определения висмута в силикатных породах различного состава с чувствительностью определения $5 \cdot 10^{-4}\%$.

Эталонные и буферные порошки. В качестве основы для приготовления эталонов применяется гранит, свободный от висмута и сурьмы. Последняя является элементом сравнения. Висмут вводится в эталоны в виде окиси висмута.

Буферная смесь состоит из двух частей: а) 95% угольного порошка +5% углекислого натрия, в которую вводится 0,03% трёхокси сурьмы; б) азотнокислое серебро.

При определении содержаний висмута от 0,003% и выше пробы и эталоны разбавляются в соответствии: 1 г пробы +4 г смеси угольного порошка и углекислого натрия +2 г азотнокислого серебра; при определении содержания висмута от $5 \cdot 10^{-4}\%$ разбавление уменьшается: 1 г пробы +2 г буферной смеси «а» +0,2 г азотнокислого серебра*.

Аппаратура, источник возбуждения и условия получения спектров. Испарение анализируемого материала в смеси с буфером производится одновременно из каналов двух электродов вертикальной угольной дуги, питаемой переменным током 15 А при напряжении 220 вольт. Диаметр канала электрода 2 мм, толщина стенок — 1 мм, глубина отверстия — 5 мм, длина обточенной части — 10 мм. Дуга зажигается без искры при сведенных электродах, которые прогреваются 15—20 сек, а затем разводятся. Каждая проба набивается в отверстия четырех электродов, т. е. получаются два спектра.

Аналитическая линия. При содержании висмута от 0,0005% до 0,1% используется аналитическая пара линий: висмут 3067,7 Å — сурьма 2877,9 Å.

При содержании висмута больше 0,1% в отсутствии вольфрама можно использовать линию висмута 2897 Å в паре с линией сурьмы 2877,9 Å.

Аналитические графики строятся в координатах $\Delta S - Ig C$. Фотопластиинки можно использовать спектральные — тип I; чувствительность в зависимости от светосилы применяемой аппаратуры. Обработка фотопластиинок стандартная.

Воспроизводимость и точность метода. Средняя относительная ошибка по воспроизводимости из 30 определений составляет $\pm 13,5\%$. Средняя относительная ошибка по отношению к средним значениям результатов спектрального и химического анализов (для интервала содержаний 0,01—0,1%) составляет $\pm 6,2\%$.

T. M. Перфильева

(Центральная лаборатория
прикладной геохимии)

МЕТОДИКА КОЛИЧЕСТВЕННОГО СПЕКТРАЛЬНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕДИ

Аппаратура, источник возбуждения и способ введения пробы в разряд. Для фотографирования

* Азотнокислое серебро вводится отдельно в каждую пробу, так как при введении его в общий буфер через некоторое время происходит разложение этого соединения и выделение металлического серебра.

спектров можно использовать спектрографы ИСП-28 и ДФС-13.

При освещении щели применяется трехлинзовая осветительная система с промежуточным изображением электродов на экране 2-й конденсорной линзы (револьверная диафрагма 2 мм). Ширина щели спектрографа 0,010 мм. Источник возбуждения — дуга переменного тока ($U=220$ в, $I=17$ а); горящая между двумя вертикально расположенными электродами.

В канал нижнего электрода плотно набивается анализируемая проба или эталонный порошок, смешанный предварительно с буферной смесью.

Размеры электродов. Нижний электрод: диаметр заточенной части — 4 мм; длина заточенной части — 8 мм; диаметр отверстия — 2 мм; глубина отверстия — 5 мм.

Верхний электрод: диаметр заточенной части — 4 мм, высота — 5 мм.

Спектры фотографируются на фотопластинках «для научных целей», тип I — чувствительность 0,8 ед. по ГОСТу.

В угольных электродах часто содержится медь, поэтому необходимо убедиться в том, что угольные электроды свободны от примеси меди.

Изготовление буферной смеси. Буферная смесь готовится из угольного порошка, кварца и окиси бария в соотношении 2:2:1. В эту смесь вводится внутренний стандарт 0,1% Sn.

Приготовление эталонов. Для построения аналитических графиков используются эталоны с известным содержанием меди. Этalonы готовятся из окиси меди следующих концентраций: 0,001%, 0,003%, 0,01%, 0,03% Cu.

Основа для эталонов проверяется на отсутствие меди и подбирается близкая по составу к анализируемым пробам.

Ход анализа и аналитические линии. Анализируемые пробы и эталоны перед помещением в каналы электродов разбавляются в отношении 1:5 с буферной смесью (если требуемая чувствительность определения — 0,002% Cu) и 1:2 с буферной смесью при чувствительности определения 0,001% Cu.

Экспозиция составляет 1,5 мин. На фотопластинке фотографируются по 3 спектра анализируемой пробы и близких им по составу эталонных порошков.

Определение меди в интервале 0,001—0,05% осуществляется по следующей паре аналитических линий: медь 3247,55 Å — олово 3262,328 Å.

Определению меди по линии 3247,55 мешают: Co 3247,18 с 10%; Fe 3247,28 с 10%; La 3247,04 с 10%.

Содержание меди в анализируемых пробах определяется по градуировочным графикам

$$\Delta S - \lg C,$$

где

ΔS — разность почернений аналитической пары линий;
 C — концентрация меди, %.

Градуировочные графики имеют прямолинейную зависимость с 0,001% меди при разбавлении эталонов буферной смесью 1:2 и с 0,002% при разбавлении эталонов буферной смесью 1:5.

Если содержание меди в анализируемых пробах превышает 0,05%, то проба разбавляется в соответствующее число раз пустой породой силикатного состава (кварцем, гранитом, проверенными на отсутствие меди).

H. T. Тимофеева

(Центральная лаборатория
прикладной геохимии)

МЕТОДИКА КОЛИЧЕСТВЕННОГО СПЕКТРАЛЬНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ НИКЕЛЯ И ВАНАДИЯ В ГРАНИТЕ

Аппаратура, источник возбуждения и способ получения спектров. Фотографирование спектров осуществляется на дифракционном спектрографе ДФС-13 в первом порядке. Ширина щели спектрографа 0,015 мм. Промежуточная диафрагма устанавливается равной 3,2 мм.

Регистрация спектров осуществляется на пластинках «спектральные», тип II, чувствительность 16 ед. по ГОСТу. Обработка пластинок — стандартная.

Источником возбуждения служит дуга переменного тока. Сила тока 20 А при напряжении 220 в. Дуга зажигается без искры, сведением электродов, которые прогреваются 10 сек, а затем разводятся.

Испарение анализируемой пробы производится одновременно из двух угольных электродов. Глубина канала угольного электрода — 5 мм, диаметр — 2 мм. Экспозиция при фотографировании спектра определяется временем полного испарения вещества из каналов электродов. Обычно она составляет при анализе гранита — 2,5 мин. Чувствительность определения никеля — 0,001%, ванадия — 0,0005%.

На полученных спектрограммах измеряются почернения линий ванадия и кобальта, никеля и кобальта, вычисляется ΔS — разность почернений и строится градуировочный график в координатах $\Delta S - \lg C$.

Аналитические пары линий, используемые при анализе: никель — 3050,82 Å — кобальт 3048,89 Å при содержаниях никеля 0,001%—0,03%; никель — 2992,59 Å — кобальт 3048,89 Å при содержаниях никеля 0,03%;

ванадий — 3183,99 Å — кобальт 3048,89 Å при содержаниях ванадия 0,0005%—0,03%.

При содержаниях ванадия, превышающих 0,03%, необходимо разбавлять пробы пустой породой — гранитом.

Линии никеля 3050,82 Å — мешают ванадий при концентрации выше 0,03%.

Приготовление эталонов и буферной смеси. В качестве основы для приготовления эталонов используется гранит, не содержащий никель, кобальт и ванадий. Никель вводится в виде окиси Ni_2O_3 , ванадий — V_2O_5 . Головной 10%-ный эталон готовится введением окислов в основу — гранит. Остальные эталоны готовятся последующим разбавлением головного эталона. Этапоны тщательно перемешиваются с ацетоном.

Буферная смесь применяется и для никеля, и для ванадия одна и та же. Готовится она введением 0,2%-ной окиси кобальта в угольный порошок.

Пробы и эталоны разбавляются в соотношении 1 : 1.

Точность метода. Средняя относительная ошибка вычислялась по отношению к введенной концентрации:

для никеля средняя относительная ошибка $\pm 10\%$; для ванадия средняя относительная ошибка $\pm 12\%$.

Систематическая ошибка для никеля — 7,0%; систематическая ошибка для ванадия +0,5%.

ПЕРЕВОДЫ И РЕФЕРАТЫ

A. A. Nort

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ПОЛЕВЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВОЛЬФРАМА И МОЛИБДЕНА В ПОЧВАХ

(A. A. Nort. Analyst, 1956. № 968)

В статье описаны методы определения микролицеств вольфрама и молибдена в почвах с помощью дитиола (толуол — 3; дитиол — 4) при геохимических поисках. Навеску почвы сплавляют с карбонатным флюсом, выщелачивают плав водой и отбирают для определения аликовты водной вытяжки.

При высоких температурах (около 100°C) сине-зеленый вольфрам — дитиоловый комплекс селективно извлекается изоамилацетатом из концентрированных растворов соляной кислоты, содержащих хлористое олово, которое предотвращает образование молибденового комплекса.

При низких температурах (20—25°C) желто-зеленый молибден-дитиоловый комплекс селективно извлекается изоамилацетатом из разбавленных растворов соляной кислоты. Определения производят визуальным сравнением интенсивности окраски растворов со шкалой стандартов.

Описанные полевые методы можно использовать для определения в почвах вольфрама при содержании его 4—400 г/т, молибдена — в пределах 1—100 г/т. Простые видоизменения метода позволяют определять более высокие количества элементов. Для разложения проб при определении молибдена в почвах и породах рекомендуют применять флюс, содержащий равные количества карбоната натрия и нитрата калия. Наш опыт показал, что большие количества нитрата, образующегося в результате разложения нитрата во время сплавления, мешают определению молибдена с дитиолом. Поэтому нами был применен флюс, содержащий пять частей карбоната натрия, четыре части хлористого натрия и одну часть нитрата калия.

Применение этого флюса при разложении почв, подвергаемых анализу как на вольфрам, так и на молибден, оказалось удобным, поскольку мешающее влияние небольших количеств нитрата можно устранить.

Присутствующий во флюсе хлорид натрия служит для снижения температуры плавления флюса. При проведении определения в полевых условиях 0,25 г пробы почвы сплавляют в никелевом тигле с 1,25 г флюса (максимальное допустимое количество). Чтобы выщелачивать плав добавлением горячей воды прямо в тигли, последние должны быть достаточно большими (3 см × 3 см).

Содержимое тиглей перемешивают стеклянной палочкой, переносят в градуированные пробирки и доливая воду, доводят объемы до 5 мл. Затем пробирки нагревают в течение 10 мин в кипящей водяной бане, встряхивая их время от времени.

Охлаждают и выдерживают до просветления раствора. Отбирают аликовты жидкости над осадком для определения вольфрама и молибдена. Было исследовано разложение почв путем сплавления с гидроокисью калия, так как плав в этом случае выщелачивается легче, чем при применении карбонатного флюса.

Вольфрам и молибден при таком плавлении извлекаются неполностью, что, по-видимому, обусловлено захватом этих элементов осадком, содержащим значительные количества никеля из тигля. При применении карбонатного флюса эти погрешности значительно меньше.

Определение вольфрама. Разработанный полевой метод определения вольфрама основан на способе, предложенном Miller для обнаружения вольфрама. Сине-зеленый вольфрам — дитиоловый комплекс можно извлекать селективно из растворов. Селективность извлечения обусловлена введением дитиола в виде *n*-бутилацетатного или изоамилацетатного раствора.

Опыты показали, что вольфрам количественно извлекается в виде дитиолового комплекса из 0,5 мл карбонатной вытяжки

после добавления к ней 5 мл 2%-ного раствора хлористого олова в концентрированной соляной кислоте (раствор становится 10 N по соляной кислоте). Найдено, что для предотвращения осаждения микроколичеств вольфрама в виде вольфрамовой кислоты необходимо добавлять фосфорную кислоту.

Для восстановления молибдена, рения и других мешающих элементов в низшие валентные состояния перед добавлением дитиола нагревают раствор с хлористым оловом в течение 4 мин на водяной бане. Добавление более 100 мг хлористого олова нежелательно, поскольку олово в солянокислых растворах частично вступает в реакцию с дитиолом, образуя растворимый в органических растворителях комплекс. Введение 5 мл 10%-ного раствора хлористого олова в соляной кислоте вызывает образование бледно-желтой окраски, которая маскирует окраску вольфрамо-дитиолового комплекса.

После восстановления мешающих элементов прибавляют 0,5 мл 1%-ного раствора дитиола в изоамилацетате и осторожно встряхивают.

Продолжают нагревание на водяной бане, встряхивая пробирки каждые 3 или 4 мин для ускорения образования вольфрамо-дитиолового комплекса. При этом изоамилацетат частично растворяется в кислом растворе, частично гидролизуется и частично испаряется, так что через 15 мин остается только небольшая капля. Прекращают нагревание и, после охлаждения раствора, добавляют 0,5 мл керосина, обесцвеченного древесным углем. Определяют содержание вольфрама визуальным сравнением со шкалой стандартов.

Как указывалось, мешающее влияние молибдена в значительной степени устраняется при нагревании исследуемых растворов с хлористым оловом перед добавлением дитиола. Молибден в количестве до 10 мкг не мешает определению вольфрама. В присутствии больших количеств, например 50 мкг молибдена, в органическом слое появляется слабое желто-зеленое окрашивание. Однако определение вольфрама можно проводить при концентрации молибдена, в 50 раз превышающей концентрацию вольфрама. Следовательно, молибден не мешает определению вольфрама в почвах.

Большие количества железа мешали бы определению вольфрама, но сплавление почв с карбонатным флюсом и выщелачивание плава водой отделяет вольфрам от железа и других элементов, образующих нерастворимые гидроокиси.

При анализе почв с высоким содержанием меди часть ее переходит в карбонатную вытяжку и мешает определению вольфрама, но нагревание с хлористым оловом предотвращает образование и осаждение черного медно-дитиолового комплекса, нерастворимого в изоамилацетате.

Предварительное нагревание с хлористым оловом устранило бы также и мешающее влияние таких элементов, как

мышьяк, который подавляет реакцию вольфрама с дитиолом, но эти элементы обычно не присутствуют в почвах в значительных количествах.

Нитриты разрушают дитиол, но они удаляются при подкислении и нагревании.

При добавлении к карбонатной вытяжке соляной кислоты ортокремниевая кислота выпадает в осадок, однако она не захватывает ни вольфрамовую кислоту, ни вольфрамат и не искаивает результаты определения вольфрама.

Реагенты: 1) флюс — смесь (5 весовых частей углекислого натрия, 4 части хлористого натра и 1 часть азотнокислого калия), размельченная до 80 меш; 2) соляная кислота — удельный вес 1,18; 3) хлористое олово — растворяют 10 г $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в концентрированной соляной кислоте, нагревают до получения прозрачного раствора, с помощью кислоты доводят объем до 500 мл. Изоамилацетат марки Ч. Д. А. кипения 138—140°C (80—85% изоамилацетата и 15—20% активного амилацетата). Другие сорта содержат значительное количество более летучих компонентов и дают смолы, окраски которых маскируют окраску вольфрамового комплекса; 5) 1%-ный раствор дитиола готовят путем нагревания 1 г при 30—40°C до расплавления реагента с последующим растворением дитиола в 100 мл изоамилацетата. Раствор считают пригодным, пока не появится бледно-желтая окраска, свидетельствующая о разрушении реагента; 6) чистый керосин.

Приготовление стандартов. Стандарты готовят по описанной выше методике образования и экстрагирования вольфрамо-дитиолового комплекса с использованием соответствующих существующих объемов свежих стандартных раствором вольфрамата.

Стандартный раствор, содержащий 100 мкг/мл вольфрама (раствор I), готовят растворением 0,09 г дигидрата вольфрамата в воде и доведением объема до 500 мл. Разбавлением раствора I готовят стандартные растворы, содержащие 10 мкг/мл и 1 мкг/мл вольфрама. Различные аликовты последних двух растворов (не более 1 мл) используют для приготовления шкалы стандартов, которую строят в пределах 0,1—10 мкг, что соответствует содержанию 4—400 г/т вольфрама в почвах.

Сине-зеленый вольфрамо-дитиоловый комплекс устойчив в растворе керосина в течение недели. Шкалу стандартов следует хранить в закрытых пробирках.

Ход анализа. В никелевом тигле (3 см × 3 см) смешивают 0,25 г почвы (80 меш) с 1,25 г флюса и нагревают до получения прозрачного плава. Охлаждают, добавляют 3 мл горячей воды и оставляют на ночь или, что менее желательно, с помощью стеклянной палочки и слабого нагревания отделяют плав от стенок тигля. Переносят содержимое тигля в градуиро-

ванную пробирку, дважды промывают тигль небольшим объемом воды и доводят его до 5 мл.

Нагревают пробирку на водяной бане 10 мин до полного разрушения плава, охлаждают и оставляют до просветления раствора. Отбирают 0,5 мл жидкости над осадком и помещают в сухую пробирку для колориметрирования ($16\text{ мл} \times 150$), затем добавляют 3 мл раствора хлористого олова к концентрированной соляной кислоте. Нагревают пробирку на водяной бане 4 мин для восстановления всех мешающих элементов. Затем добавляют 0,5 мл изоамилацетата, содержащего дитиол, и продолжают нагревание, время от времени встряхивая пробирку для ускорения образования комплекса вольфрама.

После 15 мин нагревания, когда большая часть изоамилацетата гидролизуется или улетучивается и останется только небольшая капля его, вынимают пробирку из бани. Когда она остывает, добавляют 0,5 мл чистого керосина и слегка встряхивают, чтобы смешать изоамилацетат и керосин. Сравнивают визуально на белом фоне интенсивность окраски сине-зеленого вольфрам-дитиолового комплекса в слое изоамилацетат — керосин с окраской шкалы стандартов.

Определение молибдена. *Bagshawe* и *Triman* описывают условия селективного извлечения желто-зеленого молибден-дитиолового комплекса изоамилацетатом. Они рекомендуют проводить образование и извлечение комплекса из растворов соляной кислоты с удельным весом 1,06 при температуре 20—25°C.

При использовании более концентрированных кислых растворов или при температурах выше 30°C извлекается также вольфрам — дитиоловый комплекс. Присутствие небольшого количества гидроксиламина, необходимое для восстановления продуктов окисления дитиола, приводит к более полному образованию молибденового комплекса. Большое количество гидроксиламина мешает определению. Это происходит вероятно, из-за восстановления молибдена.

Предварительные опыты показали, что экстракционный метод *Bagshawe* и *Triman* можно положить в основу простого полевого метода определения молибдена в почвах. Найдено, что можно количественно извлечь молибден 0,5 мл свежего 1%-ного раствора дитиола в изоамилацетате из 4 или 5 мл разбавленного раствора, 4 N по отношению к соляной кислоте и содержащего до 50 мг солянокислого гидроксиламина.

Первоначальные опыты со стандартными растворами молибдена показали, что можно достичь требуемой чувствительности определения молибдена в почвах (1 г/т) при условии извлечения молибденового комплекса 0,5 мл изоамилацетата из 2 мл вытяжки, полученной сплавлением 0,25 г почвы со щелочным флюсом и выщелачиванием расплава 5 мл воды.

Найдено однако, что для экстракции молибдена из раствора после выщелачивания плава нельзя применять пробирки для колориметрирования из-за мешающего влияния кремниевой кислоты, которая осаждается в виде студня при подкислении раствора после выщелачивания, а также затрудняет разделение фаз.

Слой изоамилацетата можно очистить разделением фаз и промывкой органической фазы концентрированной соляной кислотой. Для упрощения метода в полевых условиях образование и экстракцию молибденового комплекса из исследуемых растворов проводят в делительных воронках, сделанных путем приваривания ко дну пробирок для колориметрирования (16×150 мм) стеклянных кранов. Затем, после удаления водной фазы и промывки органического слоя определяют количество молибдена визуальным сравнением интенсивности окраски изоамилацетатного слоя со шкалой стандартов, приготовленной в пробирках для колориметрирования (16×150 мм).

При изготовлении шкалы берут 0,5 мл раствора дитиола в изоамилацетате, а для извлечения молибдена из подкисленных испытуемых растворов нужно брать 0,6 мл изоамилацетата, содержащего дитиол, так как вследствие некоторой растворимости изоамилацетата в концентрированной соляной кислоте объем органической фазы при ее промывке 4 мл кислоты уменьшается до 0,5 мл. Поскольку изоамилацетат при контакте с концентрированной кислотой медленно гидролизуется, необходимо проводить сравнение интенсивности окраски органического слоя со шкалой не позже, чем через несколько минут после промывки изоамилацетатного слоя.

Нитриты, образовавшиеся при выщелачивании плава, после сплавления почв со смешанным карбонатно-нитритным флюсом, если их предварительно не разрушить, реагируют с дитиолом и мешают определению молибдена. Это мешающее влияние устраняют добавлением солянокислого гидроксиламина, разрушающего азотистую кислоту.

Солянокислый гидроксиламин добавляют в количестве, несколько превышающем теоретически необходимое для разложения максимально возможного количества нитрита.

Для удобства применяют раствор солянокислого гидроксиламина в соляной кислоте. В делительные воронки, содержащие 2 мл карбонатной вытяжки, добавляют 2 мл 2,5%-ного раствора солянокислого гидроксиламина в 10 N соляной кислоте. Кислоту добавляют осторожно, чтобы не происходило разбрзгивания раствора бурным выделением двуокиси углерода и окиси азота.

При добавлении кислоты раствор разогревается до 30°C. Для того чтобы предотвратить возможную при такой температуре экстракцию вольфрама, содержимое воронки охлаждают в течение нескольких минут до температуры 20—25°C, затем

добавляют 0,6 мл 1%-ного раствора дитиола в изоамилацетате и встряхивают воронки 3—4 раза в течение 15 мин, чтобы ускорить образование и экстракцию молибденового комплекса.

Молибден извлекается количественно, если для экстракции применяют свеже приготовленный раствор дитиола в изоамилацетате.

Вольфрам не мешает определению молибдена даже в том случае, когда он присутствует в испытуемом растворе в количестве 100 мкг, что эквивалентно 1000 г/т вольфрама в почвах; в условии экстракции молибден — дитиолового комплекса вольфрам — дитиоловый комплекс не извлекается изоамилацетатом.

Как и при определении вольфрама, мешающее влияние железа и других элементов, образующих нерастворимые гидроксики, устраняется при сплавлении проб с карбонатным флюсом и выщелачивании плава водой.

При анализе почв с высоким содержанием меди некоторое количество ее переходит в карбонатную вытяжку, но черный нерастворимый медно-дитиоловый комплекс, собирающийся на границе раздела фаз, удаляется при промывке изоамилацетатного слоя концентрированной соляной кислотой.

Ошибок, обусловленных адсорбцией молибдена студенистым осадком кремниевой кислоты, образующейся при подкислении карбонатной вытяжки, не наблюдалось.

Реагенты: 1) флюс — смесь 5 весовых частей карбоната натрия, 4 частей хлористого натрия и 1 части нитрата калия, размельченных до 80 меш; 2) соляная кислота удельного веса 1,18; 3) солянокислый гидроксиламин. Растворяют 2,5 г солянокислого гидроксиламина в 10 мл воды и добавляют 90 мл концентрированной соляной кислоты; 4) изоамилацетат; 5) толуол — 3, 4 — дитиол — расплавляют содержимое ампулы (1 г) при 30—40°С и растворяют реагент в 100 мл изоамилацетата; 6) стандартный раствор молибдена. Запасной раствор, содержащий 100 мкг/мл молибдена, готовят растворением 0,075 г чистой трехокиси молибдена в нескольких миллилитрах 1 N гидроксида натрия, разбавляют водой, подкисляют 1 N соляной кислотой и окончательно разбавляют до 500 мл. Этот раствор разбавляют водой для получения двух растворов, содержащих 10 мкг/мл молибдена (раствор А), и 10 мкг/мл (раствор Б). Из растворов А и Б готовят шкалу стандартов, в которой каждый стандарт отличается от другого содержанием молибдена примерно на 30%. Для этого, 0,1—2,0 мл раствора А и 0,3—1,0 мл раствора Б помещают с помощью пипетки в пробирки 16 мм × 150 мм. В каждую пробирку добавляют воды до объема 2 мл 2,5% раствора солянокислого гидроксиламина в 10 N соляной кислоте и 0,5 мл свежеприготовленного 1%-ного раствора дитиола в изоамилацетате. В течение 15—20 мин пробирки встряхивают 4—5 раз для ускорения образования и экстракции молибден-дитиолового комплекса.

Полученные стандарты устойчивы, так как изоамилацетат не успевает значительно гидролизоваться за то время, в течение которого он находится в контакте с 5 N соляной кислотой. При хранении в закрытых пробирках шкала устойчива в течение нескольких дней.

Пределы построения шкалы соответствуют содержанию молибдена в почвах 1—100 г/т.

Ход анализа. Смешивают 0,25 г почвы (80 меш) с 1,25 г флюса в никелевом тигле (3 см × 3 см) и нагревают до получения равномерного расплава. Охлаждают, добавляют 3 мл горячей воды и оставляют на ночь или отделяют плав от стенок тигля с помощью стеклянной палочки и слабого нагревания. Переносят содержимое тигля в градуированную пробирку, дважды промывают тигль небольшими порциями воды и доводят объем до 5 мл.

Нагревают пробирку в бане с кипящей водой в течение 10 мин, охлаждают и дают отстояться нерастворившемуся остатку. Отбирают 2 мл жидкости над осадком, помещают в цилиндрическую делительную воронку (диаметр 16 мм), осторожно прибавляют 2 мл раствора солянокислого гидроксиламина. Дают содержимому воронок остыть до 20—25°С, добавляют 0,6 мл дитиола в изоамилацетате и на протяжении 15 мин 4—5 раз осторожно встряхивают для ускорения образования и экстракции молибденового комплекса. Отбрасывают нижнюю водную fazу, добавляют 4 мл концентрированной соляной кислоты и встряхивают воронки в течение 30 сек для промывки органического слоя. После разделения faz сравнивают визуально на белом фоне интенсивность окраски желто-зеленого молибдено-дитиолового комплекса в слое изоамилацетата со шкалой стандартов.

Выводы.

Описанный метод дает возможность определять в почвах вольфрам при содержаниях от 4 до 400 г/т, а молибден при содержании от 1 до 100 г/т. Метод в достаточной степени точен для геохимических поисков и может применяться в полевых условиях. За рабочий день можно произвести более 30 определений.

ЛИТЕРАТУРА

- Hunt E. C., North A. A., Wells R. A. Analyst, vol. 80, p. 172, 1955.
Ward E. N. U. S. Geol. Surv. Circ., vol. 119, 1951.
Ward E. N. Anal. Chem., vol. 23, p. 788, 1951.
Hampson J. H. Analyst, vol. 65, p. 152, 1940.
Miller C. C., Lowe A. J. Journ. Chem. Soc., p. 1258, 1940.
Miller C. C. Journ. Chem. Soc., 72, 1943.
Miller C. C. Journ. Chem. Soc., p. 792, 1941.
Miller C. C. Analyst, vol. 69, p. 109, 1944.
Piper C. S., Beckwith R. S. Journ. Soc. Chem. Ind., vol. 67, p. 374, 1948.

- Vaughan E. J., Whalley C. Journ. Iron & Steel Inst., vol. 155, p. 535, 1947.
- Wells J. E., Pemberton R. Analyst, vol. 72, p. 185, 1947.
- Bagshawe B., Truman R. J. Analyst, vol. 72, p. 189, 1947.
- Bickford C. F., Jones W. S., Keele J. S. Journ. Amer. Pharm. Ass. Sci. Ed., vol. 37, p. 255, 1948.
- Short H. G. Analyst, vol. 76, p. 710, 1951.
- Allen S. H., Hamilton M. B. Anal. Chim. Acta, vol. 7, p. 483, 1952.
- Crouthamel C. E., Johnson C. E. Anal. Chem. vol. 26, p. 1284, 1954.

Ж. Жедваб

ПРИМЕНЕНИЕ УСТОЙЧИВЫХ РАСТВОРОВ ДИТИОЛА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВОЛЬФРАМА ПРИ ГЕОХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЯХ

(J. Jedwab. Bull. Soc. Belge de Geologie. 1958)

Дитиол — очень чувствительный реагент на молибден, вольфрам и олово, был применен Кларком для определения малых количеств этих элементов.

Растворы дитиола в ацетоне достаточно устойчивы и хорошо смешиваются с водой и кислотами.

Предлагается методика определения вольфрама в почвах, предусматривающая применение ацетоновых растворов дитиола.

Ход анализа. Навеску пробы 0,2 г, прокаленную и измельченную до 80 меш, перемешивают и сплавляют в никелевом тигле с 4—5 г NaCl. Добавляют 5 мл воды и оставляют на 1 час, помешивая стеклянной палочкой и слегка подогревая. В пробирку из жаростойкого стекла, емкостью 30 мл, помещают 1 мл концентрированной HCl и переносят в нее раствор из тигля.

Остаток в тигле растворяют в HCl (2:1) и выливают раствор в пробирку. Ополаскивают тигель небольшим количеством воды.

Пробирку закрывают пробкой и энергично встряхивают. Если остаются нерастворенными хлопья кремнезема, добавляют кислоту и NaCl, который иногда ускоряет реакцию, не мешая ее.Добавляют 3—5 капель TiCl₃ до исчезновения желтого цвета и образования устойчивой фиолетовой окраски, и перемешивают. Добавляют 1 мл 1%-ного ацетонового раствора дитиола, встряхивают, оставляют на 5 минут. Выдерживают пробирку 10 мин в кипящей водяной бане, охлаждают в проточной воде, добавляют 5 мл изоамилацетата и встряхивают 15 сек.

Если после расслаивания фаз экстракт окажется мутным (образование эмульсии с кремнеземом), его отделяют от водного раствора и промывают, встряхивая слегка с 1 мл концентрированной HCl.

Измеряют оптическую плотность при $\lambda=640$ ми. Если содержание вольфрама превышает 50 мкг, разбавляют аликовтонную часть экстракта изоамилацетатом.

Применение метода для количественного определения вольфрама в полевых условиях. В полевых условиях фотометрическое измерение интенсивности окраски экстрактов заменяют визуальным сравнением со шкалой эталонов. Главная трудность при этом состоит в образовании кремниевой эмульсии в экстракте при анализе некоторых видов почв. Эта эмульсия делает невозможным любые измерения окраски.

В случае анализа таких проб, после обработки раствора соляной кислотой (2:1) отбирают аликовтонную часть, добавляют 5-кратный объем кислоты TiCl₃ и т. д., как указано выше.

Для сохранения чувствительности определения извлечение комплекса вольфрам — дитиол проводят небольшим количеством изоамилацетата (0,5 или 1 мл).

ЛИТЕРАТУРА

Jeffery P. G. A field method for the determination of tungsten and molybdenum in rocks, soils and plant ash.—Records Geol. Surv. Uganda, 1953.

North A. A. Geochemical field method for the determination of tungsten and molybdenum in soils.—Analyst, 1956.

В. Шолл

ХИМИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛИБДЕНА В ГРУНТАХ, РАСТЕНИЯХ И ГОРНЫХ ПОРОДАХ С ПОМОЩЬЮ ДИТИОЛА

(W. Scholl. Landwirtsch. Forsch. 1962, Sandern 16, s. 138—147)

Разработан метод определения микрограммовых количеств молибдена в грунтах (горных породах) в растениях с применением толуол — 3; дитиол — 4. Методика предусматривает определение как общего содержания молибдена, так и его легкорастворимой формы. При разработке методики для легкорастворимой части молибдена подробно исследован вопрос о первоначальном извлечении молибдена из проб грунтов с помощью растворов щавелевой кислоты, молочно-кислого аммония и горячей воды.

В качестве объектов исследования были взяты свободные от карбоната кальция гумусовые пески с общим содержанием молибдена 0,95—2,40 мкг/г, а также пески и глины, содержащие 0,01—5,2% CaCO₃ и 0,30—2,00 мкг/г молибдена.

Найдено, что при содержании в грунте CaCO_3 извлечение молибдена всегда бывает заниженным примерно на порядок величины за счет нерастворения молибдата кальция. Методика для легкорастворимой части молибдена дана в трех вариантах применительно к каждому из растворителей; желательно применение молочно-кислого аммония. В этом случае методика заключается в следующем: пробу 20 г воздушно-сухого грунта обрабатывают при перемешивании раствором молочно-кислого аммония в течение 8 часов и профильтровывают. Фильтрат упаривают досуха, остаток после выпаривания дважды прокаливают при 450°C с промежуточной обработкой хлорной кислотой и переводят в соляно-кислый раствор. Аликвотную часть последнего нейтрализуют, добавляют аскорбиновую кислоту, тиомочевину, HCl и раствор толуол — 3, 4 — дитиола в количестве, обеспечивающем полное образование молибденового комплекса. Комплекс экстрагируют толуолом, органическую фазу, окрашенную в зеленый цвет, колориметрируют при 660 мк. При определении общего содержания молибдена в грунтах (I) и растениях (II) применяют другие способы разложения пробы (I — обработка пробы HF и HClO_4 под давлением; II — сжигание растительной массы и обработка золы HCl , HF, HClO_4) и продолжают анализ по приведенной выше методике.

Ф. Н. Вард и А. П. Маранзино

ПОЛЕВОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОГРАММОВЫХ КОЛИЧЕСТВ НИОБИЯ В ПОРОДАХ

(F. Ward, A. Maranzino. Analytical Chemistry. 1955,
vol. 27, № 8)

В статье описывается быстрый, простой и достаточно точный метод определения следов ниобия в породах, основанный на реакции с ионом роданида в среде, 4 по соляной кислоте и 0,5 М по винной кислоте и последующей экстракции образовавшегося комплекса диэтиловым эфиром.

Предлагаемый метод позволяет определять содержание ниobia в породах в пределах 50—2000 г/т.

Добавление ацетона к эфирному экстракту, содержащему роданидный комплекс ниobia, препятствует полимеризации ионов роданида и стабилизирует раствор по крайней мере на 20 ч. Эфирный и эфирно-ацетоновый растворы ниобий-роданидного комплекса подчиняются закону Беера и имеют максимум поглощения при одной и той же длине волн. Из числа элементов, обычно мешающих определению ниобия роданидным методом, ванадий образует экстрагируемый эфиром роданидный комплекс только в трехвалентном состоянии. В условиях, пре-

дусматриваемых настоящей методикой, он остается в высшей валентности и не мешает определению.

Роданид железа переходит в эфирный слой. При трехкратной промывке экстракта раствором хлористого олова 20 мкг ниobia могут быть определены в присутствии 1000 мкг железа.

1000 мкг молибдена и 100 мкг вольфрама существенно не влияют на результаты определений 20 мкг ниobia. Большие количества этих элементов завышают результаты определения.

Роданидный комплекс урана не растворяется в эфире. Мешающее влияние титана незначительно.

Таким образом, предлагаемый метод позволяет определять 20 мкг ниobia в присутствии 1000 мкг железа, титана или урана, 5000 мкг ванадия, 100 мкг вольфрама, или молибдена, или того и другого вместе.

Реактивы. Для проведения опыта используют следующие реагенты: 1) ацетон чистый и 2) диэтиловый эфир. При стоянии сухой эфир образует взрывчатые перекиси. Для испытания на перекиси встряхивают 5 мл эфира и 5 мл подкисленного водного раствора иодистого калия. Если водный слой заметно окрашивается в желтый цвет, что обусловлено образованием свободного йода в результате взаимодействия иодида с перекисью, — это означает, что эфир содержит значительное количество перекиси и его нельзя использовать. Такой эфир промывают раствором хлористого олова (1 объем раствора хлористого олова на 10 объемов эфира).

3. Роданид аммония. Готовят ежедневно растворением 20 г соли в 100 мл воды.

4. Раствор винной кислоты. Растворяют 15 г винной кислоты в 100 мл 9 М соляной кислоты.

5. Бисульфат натрия, химически чистый. Размельчают до порошка для более полного перемешивания с пробами.

6. Хлористое олово. Растворяют 10 г $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в 100 мл 2 М соляной кислоты. Профильтровывают раствор для отделения нерастворимых солей четырехвалентного олова. Растворы хлористого олова готовят через день.

7. Стандартные растворы ниobia. Раствор А готовят сплавлением 0,0286 г пятиокси ниobia с 1,5 г бисульфата натрия в фарфоровом или кварцевом тигле. Плав растворяют в 1 М винной кислоте и разбавляют до 100 мл 1 М винной кислотой. Полученный раствор содержит 200 мкг/мл ниobia.

Раствор Б готовят разбавлением 10 мл раствора А до 100 мл 1 М винной кислотой. Этот раствор содержит 20 мкг/мл ниobia.

8. Винная кислота 1 М. Растворяют 15 г винной кислоты в воде и доводят объем до 100 мл.

Ход анализа. Помещают 0,2 г пробы, измельченной до 80 меш и 4 г бисульфата в жаростойкую пробирку. Ставят пробирку в штатив, расположенный над газолиновой плиткой, и расплавляют содержимое пробирки.

Продолжают сплавление в течение 15 минут. Вынимают пробирку из штатива и врачают ее, чтобы оставшийся плав покрыл стенки пробирки тонким слоем. После остывания добавляют в пробирку 10 мл 1 М винной кислоты и вставляют трубку Стивенса. Плав разбивают трубкой Стивенса не нагревая раствора (если это возможно, сплавляют пробы днем, добавляют винную кислоту и оставляют стоять на ночь). Затем, 2–3 мин нагревают содержимое пробирки на кипящей водяной бане. После охлаждения виннокислый раствор фильтруют с помощью трубки Стивенса.

Трубки Стивенса изготавливают следующим образом: один конец стеклянной трубы длиной 170 мм и диаметром 7 мм оттягивают и заполняют его боросиликатным или стеклянным волокном, служащим в качестве фильтрующей среды. Другой конец трубы закрывают корковой пробкой или припаивают к нему шлиф с притертой пробкой. В данном случае достаточно корковой пробки.

Отбирают 1 мл или 2 мл прозрачного фильтрата в делильную воронку и добавляют 5 мл (или 5,6 мл в случае аликвоты 2 мл) раствора винной кислоты в соляной кислоте. Перемешивают и охлаждают содержимое пробирок до 20–25°С. Добавляют 5 мл раствора роданида аммония и через 5 минут 5 мл этилового эфира. Встряхивают содержимое воронки в течение 30 сек. После разделения слоев водную fazу отбрасывают и дважды промывают эфирный слой 2 мл раствора хлористого олова, встряхивая 10 сек. Если в эфирном растворе присутствуют большие количества Fe^{+3} (красная окраска эфирного слоя) или Ti^{+4} , то эфирный экстракт промывают трижды. Эфирный слой переносят в мерную колбу на 10 мл, доводят до метки ацетоном; перемешивают, и измеряют оптическую плотность на фотоколориметре ($\lambda=385 \text{ мкм}$) или сравнивают визуально со шкалой стандартов, построенной в пределах 0–30 мкг ниобия.

Проверка полноты извлечения ниobia после сплавления, проведенная на образцах горных пород, показала, что при однократном сплавлении в раствор переходят 70–80% ниобия, содержащегося в пробе, при двухкратном сплавлении – 88–98%.

За восмичасовой рабочий день этим методом можно определить ниобий в 30 пробах почв.

Точность метода достаточна для целей геохимических поисков.

ЛИТЕРАТУРА

- Alimarin I. P., Podvalnaja R. Zhur. Anal. Khim., vol. 1, p. 30—46, 1946.
- Crouthamel C. E., Johnson C. E. Anal. Chem., vol. 24, p. 1780, 1952.
- Freund H., Levitt A. Anal. Chem., vol. 23, p. 1813, 1951.
- Grimaldi F. S., Wells R. C. Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., vol. 15, p. 315, 1943.
- Hillebrand W. F. oths. Applied Inorganic Analysis, 2-ed, p. 134, 1953.
- Hunt E. C., Wells R. A., Wiley New York.— Analyst, vol. 79, p. 345, 1954.

- Klinger P., Koch W. Arch. Eisenhütten., vol. 13, p. 127, 1939.
- Lauw-Zecha A. B. oths. Anal. Chem., vol. 24, p. 1169, 1952.
- Marzys A. E. Analyst, vol. 79, p. 327, 1954.
- Pennington M. E. Journ. Am. Chem. Soc., vol. 18, p. 51, 1896.
- Thanheiser G. Mitt. Kaiser-Wilhelm Inst. Eisenforsch. Düsseldorf, vol. 22, p. 225–65, 1940.
- Vanossi R. Anales soc. cient. Argentina, vol. 137, p. 3, 1944.
- Ward F. N. Anal. Chem., vol. 23, p. 788, 1951.
- Youden W. J. Statistical Methods for chemists, Wiley, New York, p. 19, 1951.

Г. В. Варрен, И. Делаволт, Р. Айриш

УСОВЕРШЕНСТВОВАННОЕ ПОЛЕВОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ВОДЕ С ПОМОЩЬЮ ДИТИЗОНА

(H. Warren, R. Delavalilt, R. Irish. Bull. Geol. Soc. America, 1951, № 62)

Практические полевые работы показали, что во многих районах целесообразно применять гидрохимические методы поисков меди и цинка только в тех случаях, если имеется возможность обнаруживать в природных водах такие количества, как 1 мкг/л этих металлов.

С этой целью был видоизменен дитизоновый метод, описанный ранее в литературе. Усовершенствованный метод прост и достаточно точен для целей полевых работ. С его помощью можно без труда обнаруживать тяжелые металлы при концентрациях 1 мкг/л.

Метод заключается в быстром взаимодействии раствора дитизона с присутствующими в воде микроколичествами тяжелых металлов и в сортировании получившихся дитизонатов вместе с непрореагировавшим дитизоном в виде эмульсии в соответствующем органическом растворителе, не смешивающемся с водой.

Растворитель должен быть мало летучим легче воды и очень плохо растворимым в ней.

Из всех испытаний реагентов этим требованиям в наибольшей мере удовлетворяет ксилен.

Реактивы. 1) 60 мг дитизона растворяют в 1 л четыреххлористого углерода и экстрагируют перед применением равным объемом аммиака (1/500);

2) эмульсия 10 мл 1%-ного раствора лаурилсульфата натрия встряхивают с 90 мл ксилина (добавляют порциями по 10 мл) до получения эмульсии и добавляют 100 мл подкисленной воды;

3) ацетатный буфер: 250 г уксуснокислого натрия и 11 мл уксусной кислоты растворяют в 1 л воды.

Все реактивы очищают от меди и цинка.

Ход анализа. К 100 мл исследуемой воды добавляют 1,0 мл 3 N соляной кислоты, если нужно определить содержание меди, или 1,0 мл ацетатного буфера, если нужно произвести испытание воды на суммарное содержание меди и цинка. Добавляют соответствующее количество аммиачного раствора дитизона. Количество, которое удобно первоначально прибавить к испытуемой воде, меняется в зависимости от содержания меди и цинка и определяется опытным путем. Добавляют от 0,5 до 1,0 мл эмульсии, интенсивно помешивая стеклянной палочкой (объем эмульсии не может быть точно измерен, но точность здесь не нужна).

Если испытуемая вода не содержит или содержит мало металла, молочная жидкость (эмulsion) становится зеленовойтой; если металла достаточно для насыщения дитизона, она приобретает розовую окраску. Желательно рассматривать окраску эмульсии на белом фоне. В последнем случае добавляют дитизон и эмульсию до тех пор, пока эмульсия не приобретет нейтральную серую окраску. Количество добавленного дитизона служит мерой содержания металла в воде. Для проверки титра раствора дитизона используют стандартные растворы меди и цинка.

ЛИТЕРАТУРА

- Delavault R. E., Irish R. I. Emploi de la dithizone en solution aqueuse ammoniacale.—*Seanc. Acad. Sci. C. R.*, vol. 229, pp. 1079—1081, 1949.
 Hawkes H. E. Geochemical Prospecting of ores.—*Econ. Geol.*, vol. 44, No. 8, pp. 706—712, 1949.
 Hoffmann A. Free Gold.—Rinehart, Toronto and New York, p. 42, 1946.
 Huff L. S. Sensitive field test for heavy metals in water.—*Econ. Geol.*, vol. 43, pp. 675—684, 1948.
 James H. T. Britannia Beach Map—area, British Columbia.—*Can. Geol. Surv. Mem.* p. 158, 1929.
 Lovering T. S., Sokoloff V. P. and Morriss H. T. Heavy Metals in altered rocks over blind Orebodies, East Tintic district, Utah.—*Econ. Geol.*, vol. 43, pp. 384—399, 1948.
 Millman A. P. Geochemical prospecting.—*Mine and Quarry Eng.*, vol. 16, No. 5, May, pp. 145—148, 1950.
 Reichen L. E., Lakin H. W. Field Method for the determination of zinc in plants.—*U. S. Geol. Surv. Circ.*, v. 41, p. 4, 1949.
 Sergeev E. A. Water analysis as a prospecting method.—*Razvedka Nedr*, No. 2, pp. 51—55, 1946.
 Vogt T., Rosenqvist A. M. Bestemmelse av kobler i vannprover fra Rorosfeltet.—D. K. Norske Vidensk. Selskab, Forhandl, vol. 15, pp. 87—90, 1942.
 Warren H. V., Delavault R. E. Further Studies in biogeochemistry.—*Geol. Soc. Am. Bull.*, vol. 60, pp. 531—552, 1949.
 Webb J. S., Millman A. P. Heavy metals in natural waters as a guide to ore.—A Preliminary Investigation in West Africa.—*Inst. Min and Metall. Bull.*, No. 518, pp. 2—16, 1950.

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА БУМАЖНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ ПРИ ГЕОХИМИЧЕСКИХ ПОИСКАХ

(E. C. Hunt and oths. — *Analyst* 1955, vol. 80, № 948)

Геохимические поиски основаны на выявлении аномальных содержаний металлов в породах, почвах, водах и растениях вблизи рудных тел, не выходящих на современную поверхность или перекрытых рыхлыми отложениями.

Эффективность таких поисков зависит от систематичности отбора геохимических проб в пределах исследуемой площади, а также от скорости выполнения анализов большого количества проб.

Для анализов геохимических проб особое значение приобретают простота аналитических методов и их экономичность. Этим требованиям удовлетворяет хроматографический метод, позволяющий проводить определение меди, кобальта, никеля из одного раствора почвенной пробы.

Метод основан на зональном распределении различных химических элементов на хроматографической бумаге в процессе направленной вверх диффузии органического растворителя. Высушенную затем бумагу обрызгивают соответствующими реагентами, образующими окрашенные соединения с определяемыми элементами. Мерой содержания элемента является интенсивность образовавшейся на бумаге окраски. Количество искомого элемента определяют визуальным сравнением со шкалой стандартов, изготовленных в таких же условиях.

Хроматографическое разделение производят на специально подготовленном листе бумаги. В прямоугольном листе (21×11 см) плотной фильтровальной бумаги делают параллельно 11 прорезей (3 мм×9 см), так что получается 12 полос шириной в 1,5 см.

На один из концов каждой полоски капиллярной пипеткой помещают 0,01—0,05 мл исследуемого раствора таким образом, чтобы на бумаге образовалось прямоугольное пятно. Две крайние полоски оставляют свободными. Лист сгибают, образуя цилиндр, и зажимают края скрепкой. В стеклянный или полиэтиленовый цилиндр емкостью 600 мл вводят растворитель, высота слоя которого не должна превышать 1 см. Лист бумаги с нанесенными на него растворами проб высушивают и помещают в цилиндр. Растворитель диффундирует вверх по бумаге и через 10—40 мин (в зависимости от применяемого растворителя) достигает верхнего уровня прорезей.

Лист вынимают и устанавливают распределение элементов, обрабатывая бумагу соответствующими реагентами. Для отде-

ления меди, кобальта и никеля друг от друга и от других мешающих элементов применяют различные смеси экстрагентов. Хорошие результаты дают смеси изобутилметилкетона или этилметилкетона с соляной кислотой.

Поскольку разделению подвергаются хлориды металлов, была исследована возможность прямого растворения почвы в соляной кислоте. Такое разложение пробы оказалось непригодным.

Удовлетворительные результаты дало разложение почвы путем сплавления с бисульфатом и последующим растворением плава в соляной кислоте. Изобутилметилкетон пригоден в том случае, если содержание меди в почвах не превышает 400 г/т. Рекомендуется применять смесь этилметилкетона (75 ч) с соляной кислотой удельного веса 1,18 (15 ч) и водой (10 ч).

Технические кетоны перед применением очищают.

Ход анализа. Разложение почвы. Для перевода определяемых элементов в раствор нужен метод, удовлетворяющий следующим требованиям: 1) основная часть меди, содержащейся в пробе, должна быть растворена; 2) объем полученного раствора должен быть невелик и пригоден по составу для хроматографического разделения.

С учетом этих требований предложен следующий ход анализа:

В пробирку жаростойкого стекла (18 мм × 150 мм) помещают 1 г тонко растертого бисульфата калия и 0,5 г почвенной пробы. Смесь расплавляют на горелке в течение 1 мин. После охлаждения к расплаву добавляют 2 мл соляной кислоты (1:1), содержащей 5% концентрированной азотной кислоты. Пробирку помещают на 10 мин в кипящую воду для растворения плава.

После охлаждения раствора в осадок выпадает окись кремния. Раствор над осадком используют для хроматографического разделения.

Хроматографическое разделение. Как указывалось выше, разделение меди, кобальта и никеля осуществляют с использованием смеси, содержащей 75% этилметилкетона, 15% соляной кислоты (уд. вес 1,18) и 10% воды.

Бумагу с нанесенным на нее испытуемым раствором быстро высушивают при высокой температуре. Для этого лист бумаги сворачивают в виде цилиндра и ставят на 3 минуты в стакан емкостью 600 мл, помещенный в кипящую воду, что обеспечивает температуру сушки приблизительно 80° С. Более длительная сушка не оказывает влияние на хроматографическое разделение, однако бумага может разрушаться под действием кислоты, присутствующей в анализируемом растворе. Медь в этих условиях разделения склонна образовывать две находящиеся рядом полосы, что затрудняет определение. Добавление к раствору небольшого количества азотной кислоты предупреждает

образование двойных полос меди. Причина образования двойной полосы меди и роль азотной кислоты в устраниении этого явления пока еще не выяснены. Оптимальное количество анализируемого раствора 0,01 мм (1/200 общего объема раствора). Применение больших объемов влечет за собой неполное отделение меди. Бумажный цилиндр после сушки помещают в сосуд для хроматографии, содержащей 20 мл кетонного раствора, закрывают и выдерживают 30—40 мин. Этого времени вполне достаточно для того, чтобы растворитель проникал в бумагу. Разделение должно проходить при температуре 20—25° С.

После обработки 5 листов растворитель заменяют свежим.

Применение стандартов, приготовленных на солянокислых растворах почв или на солянокислых растворах бисульфатных плавов почв, дает удовлетворительные хроматограммы.

Обнаружение металлов. После обработки бумаги растворителем вынимают лист из цилиндра и просушивают на воздухе в течение 5 мин. Затем помещают его в атмосферу аммиака. Для этого в цилиндр или стакан емкостью 600 мл помещают небольшой стакан (емкостью 60 или 100 мл), наполненный 25%-ным раствором аммиака, и хроматографическую бумагу; закрывают цилиндр стеклом и выдерживают 2 мин.

Нейтрализованный лист вынимают и обрызгивают 0,1%-ным раствором рубеановодородной кислоты (растворяют 0,1 г рубеановодородной кислоты в 60 мл эталона и разбавляют водой до 100 мл).

Полоса никеля, наиболее близко расположенная на бумаге от места нанесения испытуемого раствора, окрашивается в сине-пурпурный цвет, полоса меди — в оливково-зеленый, полоса кобальта — в желто-оранжевый.

Нижний предел обнаружения — 0,05 мкг для каждого микроэлемента, что эквивалентно содержанию 20 г/т в почве.

Иногда применяемая хроматографическая бумага содержит примесь меди, которая не дает возможности точно оценивать пробы с указанной чувствительностью.

Окраска никеля может изменять свой оттенок в зависимости от количества хлористого аммония, присутствующего на бумаге.

Удовлетворительная воспроизводимость результатов, полученных при хроматографическом разделении, имеет место только при соблюдении всех указанных выше условий проведения анализа.

Изготовление стандартов. Для получения стандартных полосок готовят стандартные растворы хлоридов меди, кобальта и никеля, содержащие 0,1 г каждого элемента в 100 мл раствора.

Навески солей металлов растворяют в смеси 50 мл соляной кислоты (уд. вес 1,18) и 5 мл азотной кислоты (уд. вес 1,42) и

разбавляют водой до 100 мл (раствор I). 0,01 мл полученного раствора содержит 100 мкг каждого металла.

Стандарты с более низким содержанием этих элементов готовят разбавлением различных количеств раствора I смесью соляной и азотной кислот (50 мл соляной кислоты (уд. вес. 1,18) и 5 мл азотной кислоты (уд. вес. 1,42) и, доливая воду, доводят до объема 100 мл).

Для приготовления стандартной хроматограммы к 2 мл каждого стандартного раствора, помещенного в пробирку жаростойкого стекла, добавляют 0,5 г бисульфата калия и нагревают, встряхивая в течение 1 мин.

После охлаждения избыток бисульфата калия выкристаллизовывается; раствор над осадком используют для приготовления стандартных хроматограмм.

Для определения содержания в почве меди, кобальта, никеля в пределах 20—2000 г/т готовят хроматограммы, используя серии растворов, содержащих в 0,01 мл: 0,05, 0,10, 0,15, 0,20, 0,25, 0,30, 0,40, 0,50, 0,70, 1,0, 1,3, 1,6, 2,0, 2,5, 3,0, 4,0, 5,0 мкг каждого элемента.

Ленты приготовленных стандартных хроматограмм устойчивы в течение 6 месяцев. Правильность полученных результатов контролировалась классическими методами анализа.

Описанный метод анализа обеспечивает быстрое и простое определение меди, кобальта и никеля. Нижние пределы обнаружения для каждого элемента — 20 г/т. Метод может быть успешно применен в полевых условиях.

ЛИТЕРАТУРА

- Webb J. S. Trans. Inst. Min. and Met., 62, 321, 1952—53.
Lakin H. W., Almond H., Ward F. N. U. S. Geological Survey Circular 161.
Hunt E. C., Wells R. A. Analyst, 79, 351, 1954.
Burstall F. H. oths. Journal. Chem. Soc., 516, 1950.
Burstall F. H. oths. Journal. Chem. Soc., 1497, 1952.
Williams A. F. oths. Journal. Chem. Soc., 3155, 1952.
Mercer R. A., Williams A. F. Journal. Chem. Soc., 3399, 1952.
Burstall F. H., Williams A. F. Analyst, 77, 983, 1952.
Rankama K., Sahama T. «Geochemistry» The University of Chicago Press, p. 608, 1950.
Mercer R. A., Wells R. A. Analyst, 79, 339, 1954.
Hunt E. C., Wells R. A. Analyst, 79, 345, 1954.
Arden T. V., Burstall F. H. oths. Journ. Chem. Soc. S. 311, 1950.
Kember N. F., Wells R. A. Analyst, 76, 579, 1951.

Раздел III

ТЕХНИКА И ОРГАНИЗАЦИЯ ГЕОХИМИЧЕСКИХ РАБОТ

A. Ader, A. Allan

БЫСТРОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ БЕРИЛЛИЯ МЕТОДОМ БУМАЖНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

(A. Ader, A. Allan. Analyst. 1961, 86, № 1019.)

Описанный метод позволяет определять содержания бериллия в рудах и сплавах с чувствительностью 0,002 мкг.

Для устранения влияния мешающих элементов — железа и алюминия хроматограммы снимают на бумаге, пропитанной 5%-ным водным раствором двунатриевой соли этилендиаминотетрауксусной кислоты (ЕДТА). Цветной индикатор — эриохромцианин R. Навеску измельченной пробы 20—100 мг в платиновой чашке дважды упаривают с 5 мл 40% HF. Остаток растворяют в 5 мл HCl (1:1), переносят в мерную колбу емкостью 25 мл и доводят водой до метки. С помощью микропипетки наносят на хроматографическую бумагу 0,01 мл раствора пробы. Растворителем служит смесь: этилметилкетон (7,5 мл), HCl концентрированная (1,5 мл), H₂O (1 мл) или C₂H₅OH (9 мл) и 5 HCl (1 мл). Бумагу с пятном пробы помещают в стакан с 5—10 мл растворителя. Когда фронт растворителя будет на расстоянии 4 см от пятна, полоску бумаги помещают (сухим концом) в стакан с NH₄OH (уд. вес 0,880).

Когда фронт NH₄OH приблизится к пятну пробы, вынимают хроматографическую полоску из стакана и наносят из нее несколько капель раствора эриохромцианина — R по обе стороны от пятна пробы. Определение количества бериллия проводят сравнением хроматограммы пробы и стандартных растворов, взятых в количестве 0,01 мл каждый. Содержание бериллия в стандартных растворах составляет 0,002, 0,005, 0,01, 0,05, 0,06, 0,1, 0,15, 0,2, 0,25, 0,3 мкг в 0,01 мл раствора.

В. Гриффитс, Л. Е. Петтен

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАСПРОСТРАНЕНИЯ БЕРИЛЛИЯ В ГОРНЫХ ПОРОДАХ МЕТОДОМ КОНТАКТНОГО ОТПЕЧАТКА

(W. Griffitts, L. Patten. — Geol. Surv. Profess.
Paper 1961, 424—C.)

Для получения отпечатка ровную плоскую (но не полированную) поверхность породы прижимают на 15 сек к куску фильтровальной бумаги, смоченной раствором 3 N H_2SO_4 . Высушивают бумагу; обрызгивают 0,01%-ным спиртовым раствором морина и помещают в закрытый сосуд с концентрированным NH_4OH . Образующийся комплекс бериллия с морином дает флюoresценцию в ультрафиолетовом свете.

Интенсивность флюoresценции является мерой содержания бериллия. Области различной концентрации бериллия могут быть на бумаге обведены карандашом и сфотографированы.

Р. Е. Стентон, А. Макдональд

ПОЛЕВОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОБАЛЬТА В ПОЧВАХ И ОСАДОЧНЫХ ПОРОДАХ

(R. Stanton, A. McDonald. Bull. Inst. Mining and Metall.
1962, № 9)

Описан метод определения следов кобальта в виде тиоцианатного комплекса. Навеску 0,26 г сплавляют в пробирке с 1 г измельченного $KHSO_4$ и после охлаждения обрабатывают 5 мл 0,5 M HCl при нагревании на песчаной бане до растворения остатка. Аликвоту 2 мл прибавляют к 10 мл буферного раствора, помещенного в градуированную пробирку (буферный раствор содержит тиоцианат калия; способ приготовления раствора приведен в статье).

В ту же пробирку прибавляют 0,5 мл три- n -битиламина; пробирку закрывают пробкой и энергично встряхивают в течение 1 мин. При наличии кобальта в верхнем — органическом — слое появляется голубое окрашивание, интенсивность которого сравнивают (визуально или котоколориметрически) со шкалой стандартов, приготовленных аналогичным способом из чистой соли $CoCl_2 \cdot 6H_2O$.

При очень интенсивном окрашивании операцию повторяют из аликвоты 0,1 мл вместо 2 мл. Для устранения мешающего влияния других элементов необходимо поддерживать pH раствора в пределах 4,5—5,2.

Допустимые концентрации (в процентах) мешающих элементов следующие: железо, алюминий, марганец — 20; кальций — 5; титан, медь — до 0,7; хром, никель, цинк, свинец, молибден, вольфрам, ванадий — до 0,1. Интервал определяемых содержаний — 1—20 мкг кобальта. Производительность метода — 100 анализов в день.

А. Смит, Р. Вашингтон

ПЕРЕДВИЖНАЯ ХИМИЧЕСКАЯ ЛАБОРАТОРИЯ ДЛЯ МИКРОАНАЛИЗА

(Сокращенный перевод)

(A. Smith, R. Washington. Geol. Surv. Canada.
Paper 62—21, 1962)

В 1956 г. Геологический комитет Канады начал выполнять региональные исследования по определению содержаний тяжелых металлов в речных отложениях Новой Шотландии, а также и других районов Канады — в последующие годы.

Результаты этих работ приводятся в работах Boyle (Boyle and dr., 1958), Холмана (Holman, 1958) и Смита (Smith, 1960).

В самом начале работ анализ проб, отобранных из речных отложений, осуществлялся с помощью быстрых методов (Bloom, 1955; Holman, 1956) на месте взятия проб или во временных лабораториях. С 1956 г. контрольные пробы посыпались на более точные исследования в лабораторию Геологического комитета в Оттаву. В данном случае применялись методы, описанные Жильбертом (Gilbert, 1959).

Эти методы, включающие горячую обработку проб, требовали более полного оборудования, чем имевшееся во временных полевых лабораториях, и оказались более чувствительными и надежными.

Однако в связи со значительной продолжительностью аналитических работ результаты анализов часто не использовались для направления дальнейших геологических поисков. Интервал времени между отбором проб и получением готовых анализов полевыми партиями оказался слишком большим.

Вследствие этого было принято решение о разработке схемы передвижной химической лаборатории, в которой оборудование позволяло бы исследовать пробы речных отложений почв, вод, пород и растений, поскольку эти анализы могли быть необходимы для данной программы. Когда начиналось проектирование такой лаборатории, в литературе почти отсутствовала информация по этому вопросу.

В настоящей статье описывается лаборатория и ее применение в полевых условиях.

Требования, предъявляемые к лаборатории. Учитывая, что в день может быть отобрано до ста проб почв, речных отложений или пород, лаборатория должна иметь следующее: 1) установку для просушки проб; 2) вытяжной шкаф для сплавления или кислотной экстракции; 3) достаточно просторный рабочий стол для постановки химических опытов, кроме достаточного места для хранения посуды, реагентов, весов и другого оборудования; 4) постоянное снабжение деминерализованной водой; 5) холодильник для хранения реагентов и стандартов, чувствительных к температуре и свету.

Поскольку для проведения анализов требуется два человека, необходимо, чтобы рабочие места были просторные, не стесняли свободу движения. Приготовление проб не должно производиться в лаборатории во избежание загрязнения. Установка лаборатории на прицепе, а не в кузове грузового автомобиля, вызвана несколькими причинами. Применение прицепа, который можно подтянуть на буксире к месту работ, обеспечивает большую гибкость операций. В течение полевого сезона лаборатория передвигается не более одного-двух раз, и прицепной фургон всегда может быть доставлен для опробования на месте. И, наконец, стоимость операций и амортизация также свидетельствуют о рациональности установки на прицепе.

Конструкция. Лаборатория устанавливается на прицепе стандартного типа, размером $6 \times 2,4$ м, при внутренней высоте потолка в 2,1 м. Внутренние стены обшиты березовой фанерой, толщиной 4,8 см. Между фанерой и потолком, а также стенами прокладывается изоляция из шлако-ваты, толщиной 5 см. Пол покрыт линолеумом и изолицией из шлако-ваты, толщиной 15 см. Мебель в лаборатории стандартная: вытяжной шкаф, кабинка для сушки проб, чертежный стол специальной конструкции. Приводится описание всех этих установок, а также газовой, водопроводной и осветительной систем, холодильника и системы воздушного кондиционирования и вентиляции.

Стоимость работ. Подсчет приблизительной стоимости может послужить руководством для тех, кто интересуется рекогносцировочными геохимическими работами.

Полевая партия летом 1961 г. состояла из руководящего специалиста, двух человек, отбирающих пробы из речных отложений: одного, подготавливающего пробы для анализов, и другого, производящего анализы. На площади более $10\,000\text{ км}^2$ было взято примерно 2000 проб. Анализы проводились на медь, свинец и цинк.

Стоимость одной пробы определяется:платой труда, стоимостью опробования (включая работу буксирных фургонов) реагентов и 10% годовой амортизации от первоначальной стоимости лаборатории. Приблизительно это составляет 5 долл.,

или 1,60 долл. за одно определение. Из этой суммы примерно 40 центов на пробу (15 центов на определение) представляет стоимость реагентов и амортизации лаборатории; примерно 1,20 долл. на пробу (40 центов на определение) представляют стоимость труда на двух лаборантов.

Остальное, приблизительно 3,40 долл. на пробу (1,05 долл. на определение) — это стоимость отбора проб, включая труд, работу машины и др.

Таким образом, стоимость одного квадратного километра равняется примерно 2,50 долл. Это относится только к предварительному рекогносцировочному исследованию, при котором отбирается лишь одна пробы, на 5 км^2 . Такое исследование позволяет обнаружить любые значительные концентрации тяжелых металлов, при наличии хорошо развитой дренажной системы.

Для точного оконтуривания источников аномальных концентраций металлов несомненно требуются более детальные съемки.

ЛИТЕРАТУРА

Bloom H. A field method for the determination of ammonium citrate—soluble heavy metals in soils and alluvium;—Econ. Geol., vol. 50, pp. 533—541, 1955.

Boyle R. W. et al. Heavy metal (Zn, Cu, Pb) content of water and sediments in the streams, rivers and lakes of Southwestern Nova Scotia.—Geol. Surv. Canada, Paper 58—1, 1958.

Gilbert M. A. Field and laboratory methods used by the Geological Survey of Canada in Geochemical surveys. No. 1. Laboratory methods for determining copper, zinc and lead.—Geol. Surv. Canada, Paper 59—3, 1959.

Holman R. H. A method for determining readily soluble copper in soil and alluvium.—Introducing white spirit as a solvent for dithizone.—Trans. Can. Inst. Mining Met., vol. 66, pt. 1, pp. 7—16, 1956.

Holman R. H. Heavy metals in stream sediments. Northern Mainland of Nova Scotia.—Geol. Surv. Canada, Map—1958, sheets 1 and 2.

Smith A. Y. Heavy metal (Zn, Cu, Pb) content of stream sediments of part of Westmorland County, New Brunswick.—Geol. Surv. Canada, Paper 59—12, 1960.

ЛИТЕРАТУРА ПО ГЕОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДАМ ПОИСКОВ за 1959—1963 гг.

(билиографический указатель)

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ ГЕОХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ПОИСКОВ

(Комплексирование геохимических методов, методика изучения геохимических ореолов и т. п.)

Блум Г. Геохимические поиски. Бюлл. научн. техн. информ. (ВИМС), 1961, № 3, стр. 15—17.

Бродский А. А. Межведомственное совещание по гидрохимическим методам поисков рудных месторождений. «Геохимия», 1960, № 5, стр. 467—468.

Бродский А. А. Миграция рудного вещества и образование ореолов рассеяния рудных месторождений. В кн. «Тр. межвед. совещ. по гидрохим. методу поисков рудных месторождений». Томск, 1962, стр. 19—33.

Ветров А. Г. и Добряков В. Н. Об использовании кумулятивной кривой частот при обработке наблюдений. В сб. «Вопросы разведочной геофизики», вып. 1. Гостоптехиздат, 1962.

Ветров А. Г. О применении спрямленного графика накопленных частот при обработке радиометрических данных. В сб. «Глубинные поиски рудных месторождений». Госгеолтехиздат, 1963.

Ветров А. Г. Геохимические и радиоактивные методы поисков и разведки полезных ископаемых. Зап. Ленингр. горн. ин-та, вып. 45, 1963, № 2.

Ветров А. Г. Геологические результаты прикладной геохимии и геофизики. (Сборник. Ред. коллегия: Красников В. И. (отв. ред. и др.). Раздел 1, Госгеолтехиздат, 1960.

Гинзбург И. И. О постановке геохимических поисков колчеданных месторождений на Южном Урале. В кн. «Материалы по геологии и полезным ископаемым Южного Урала». Вып. 3. Госгеолтехиздат, 1962.

Глазовская М. А. и Муканов К. М. Совещание по геохимическим методам поисков медно-колчеданных оруденений 5—8 февраля 1960 г. «Геохимия», 1960, № 4.

Глазовская М. А., Муканов К. М. Геохимические методы поисков медно-колчеданного оруденения. Вестник АН КазССР, 1960, № 6.

Глик О. А. О задачах работ по внедрению геохимических методов поисков. Бюлл. научн. техн. информ. (МГиОН СССР), 1962, № 1.

Засухин Г. Н. и Логинова Л. А. Опыт применения геохимических поисков колчеданных месторождений на Южном Урале. Госгеолтехиздат, 1963.

Ивантишин М. М. и Мицкевич Б. Ф. Геохимические методы поисков полезных ископаемых и перспективы их использования на Украине. «Геологический журнал», 1962.

Капков Ю. Н. О методике геохимических исследований. Зап. Ленингр. горн. ин-та, т. 45, вып. 2, 1963.

Коннова Р. С. Об эффективности и рентабельности гидрохимических и металлометрических методов поисков. «Советская геология», 1961, № 8.

Латиш И. К. и Мицкевич Б. Ф. Итоги 2-й Всесоюзной конференции по вопросам геохимических методов поисков полезных ископаемых. Москва, 26 апреля 1963. «Геологический журнал», вып. 23, 1963, № 5.

Любченко В. А. Опыт математической обработки результатов металлометрических съемок. Тр. по геологии и полезным ископаемым Сев. Кавказа, вып. 9, 1959.

Овчинников А. М., Удодов П. А. Совещание по гидрохимическим методам поисков рудных месторождений. Февраль, 1960. Изв. высш. учебн. заведений. «Геология и разведка», 1961, № 1.

Овчинников А. М. О геохимических методах поисков месторождений полезных ископаемых. «Советская геология», 1961, № 7.

Перельман А. И. Для поисков полезных ископаемых. «Природа», 1961, № 9.

Поскотин Д. Л. Применение металлометрии при крупномасштабном геологическом картировании. «Разведка и охрана недр», 1961, № 7.

Разумовский Н. К. К вопросу о выделении аномалий на фоне обычных содержаний элементов в породе при поисковых работах. В сб. «Вопросы разведочной геофизики», вып. 1. Гостоптехиздат, 1962.

Разумовский Н. К. Средняя арифметическая выборки и ее связь с логарифмическими моментами. В сб. «Вопросы разведочной геофизики», вып. 1. Гостоптехиздат, 1962.

Родионов Д. А. Задача сопоставления средних содержаний логнормально распределенных компонентов в породах. «Геохимия», 1962, № 8.

Родионов Д. А. Об оценивании среднего содержания и дисперсии логнормального распределения в породах и рудах. «Геохимия», 1962, № 7.

Родионов Д. А. Особенности распределения среднего арифметического в условиях асимметричных распределений содержаний. «Геохимия», 1963, № 7.

Сауков А. А. Миграция химических элементов как теоретическая основа геохимических методов поисков. В кн. «Геологические результаты прикладной геохимии и геофизики», разд. 1, 1960.

Сауков А. А. Геохимические методы поисков месторождений полезных ископаемых. Изд-во МГУ, 1963.

Сауков А. А. Вторая Всесоюзная конференция по геохимическим методам поисков разведки рудных месторождений. Москва, апрель, 1963. «Геология рудных месторождений», вып. 5, 1963, № 6.

Сафонов Н. И. Методика поисковых работ для обнаружения скрытых месторождений рудных полезных ископаемых. В сб. «Материалы по методике разведки полезных ископаемых». Госгеолтехиздат, 1962.

Сафонов Н. И. Основы геохимических методов поисков рудных месторождений (Метод. пособие) 1962 (ВИТР). Рассеянное состояние элементов и его прикладное значение. Нормально первично-конституционное распределение в литосфере. 1962, ВИТР.

Сафонов Н. И. и Сергеев Е. А. Геохимические рудопоисковые методы в Советском Союзе. В кн. «Геологические результаты прикладной геохимии и геофизики», разд. 1, 1960.

Свешников Г. Б. и Рысс Ю. С. Электрохимические процессы на сульфидных месторождениях и их геохимическое значение. «Геохимия», 1964, № 3.

Смирнов С. И. Вероятностно-статистическая оценка геохимического фона при поисках месторождений полезных ископаемых. «Геохимия», 1963, № 3.

Шатров Б. Б. Геохимические методы поисков. Тр. ин-та (ВНИИ) методики и техн. разв.), сб. 4, 1961.

Хоукс (Хокс) Х. З. Геохимическая разведка. В кн. «Геохимические исследования», М., 1961, стр. 85—105.

МЕТОДЫ РЕГИОНАЛЬНОГО ГЕОХИМИЧЕСКОГО ПРОГНОЗИРОВАНИЯ

Беус А. А., Северов Э. А., Ситин А. А. и Субботин К. Д. Альбитизированные и грейзенизованные граниты (апограниты). Изд. АН СССР, 1962.

- Coats R. R., Barnett P. R., Conklin M. M. Distribution of beryllium in unaltered silicic volcanic rocks of the Western Contiguous United States.—Econ. Geol., No. 6, 1962.
- Heinrich E. W. Geochemical prospecting for beryl and columbite.—Econ. Geol., vol. 57, No. 4, 1962.
- Hornung G. Wall rock composition as a guide to pegmatite mineralization.—Econ. Geol., vol. 57, No. 7, 1962.
- B. B. Nordisk samarbeid innen geokjemisk prospektering.—Norsk Geol. Tidsskr. Bd. 39, H. 2/3, S. 247, 1959.
- Berce B. Method and results of geochemical investigations of mercury.—Intern. Geol. Congress. Report 21—st Sess. Norden, pt. II, pp. 65—74, 1960.
- Bloom D. N., oths. Calcium—magnesium ratios as an exploration tool.—Bull. Geol. America, vol. 71, No. 12, pt. 2, p. 1829, 1960.
- Due A. Prospection geoquímica de gabinetos metalíferos.—Iberica, N. 388, p. 327—8. Ref.: РЖГЕО 1959, No. 6, 12501, 1958.
- Chapman R. M. Geochemical exploration in Alaska.—Geol. Surv. Prof. Paper 400—B, pp. 104—7, 1960.
- Erickson K., Marranzino A. Geochemical prospecting for copper in Rocky Range Beaver County Utah.—Geol. Surv. Prof. Paper 400—B, pp. 98—100, 1960.
- Frederickson A. F. Methods for evaluating certain types of geochemical anomalies.—Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol., vol. 44, No. 5, pp. 632—7, 1960.
- Geochemical prospecting for copper.—Arthur's Seat Clarendon.—Geonotes, v. 3, N. 2, p. 74—5. Ref.: РЖГЕО, 1961, No. 5, 150, 1960.
- Geochemical prospecting methods employed in Canada's glaciated Precambrian terrains.—Min. Eng., vol. 12, No. 11, pp. 1170—2, 1960.
- Granier C. Aperçu sur la prospection géochimique du plomb et du zinc.—Bull. Soc. Franc. Miner. Crist., vol. 83, No. 7/9, pp. 209—15, 1960.
- Granier C. La terminologie des méthodes de prospections géochimiques.—Bull. Soc. Franc. Miner. Cryst., vol. 85, No. 1, pp. 11—14, Bibl., 1962.
- Griffits W. R., Oda U. Geochemical prospecting for beryllium. Geol. Surv. Prof. Paper 400—B, pp. 90—2, Bibl. 12 n., 1960.
- Hawkes H. E. Geochemistry in mineral exploration.—New York, Harper and Row, 415 p. Bibl. 421 n., 1962.
- Hawkes H. E., Webb J. S. Geochemistry in mineral exploration.—U. S., 377 p., 1962.
- Hawkes H. E. Principles of geochemical prospecting.—U. S. Geol. Surv. Bull., 1000—F, Réf.: Geol. Surv. Canada, p. 63, p. 1, 1963.
- Hawkes H. E. Geochemical prospecting.—In: Researches in geochemistry. New York, Ldn., p. 62—78, ill. Bibl., 1959.
- Hawkes H. E. Status of geochemical prospecting in the USSR.—Min. Eng., v. 12, p. 591—3, Bibl. 5 n., 1960.
- Huff L. C. Comparison of geological, geophysical and geochemical prospecting methods at the Malachite Mine, Jefferson County, Colorado.—Geol. Surv. Bull., 1098—c, 178 p., 1963.
- Ivanac J. F., Branagan D. F. A case history of geochemistry and prospecting in North-West Queensland.—Proc. Austr. Inst. Min. Metall., No. 195, p. 25—35, 1960.
- Jedwab J. Prospection géochimique de kimberlite diamantifère au Congo belge.—Exstr. du Bull. de la Soc. Belge. Géol., v. 67, fasc. 3, p. 404—18, 1959.
- Jeffery P. G. The geochemistry of tungsten with special reference to the rocks of the Uganda Protectorate.—Geoch. Cosmoch. Acta, vol. 16, No. 4, pp. 278—95, ill. Bibl., 1959.
- Kennedy V. C. Geochemical studies in the Coeur d'Alene district Shoshone County, Idaho.—Geol. Surv. Bull., 1098—A, 55 p., Bibl. 15 n., 1960.
- Klugman M. A. The role of geochemical research in mineral exploration.—Quarterly of the Colorado School of Mines, pt. 2, Minerals and Energy., 1962.

- Riddell J. E. Geochemical techniques—a review.—Can. Min. Metall. Bull., vol. 53, No. 582, p. 765—8, Bibl. 47 n., 1960.
- Tooms I. S., Webb J. S. Geochemical prospecting investigations in the Northern Rhodesian Copperbelt.—Econ. Geol., vol. 56, No. 5, p. 815—46, 1961.
- Warren H. V. Geochemistry and Prospecting.—Can. Min. Metall. Bull., vol. 52, No. 561, p. 55—59. Discuss.: 59—60, 1959.
- Warren H., Delavault R. Readily extractable copper in eruptive rocks as a guide for prospecting.—Econ. Geol., vol. 54, No. 7, p. 1291—7, Bibl., 1959.
- Wodzicki A. Geochemical prospecting for uranium in the lower Buller Gorge, New Zealand.—New Zealand Journ. Geol. Geophys., vol. 2, No. 3, p. 602—621, Bibl. 621 p., 1959.
- Worthington J. E. An exploration program for nickel in the South-eastern United States.—Econ. Geol., vol. 59, No. 1, pp. 97—109, 1964.
- ### МЕТОДЫ ПОИСКОВ ПО ПЕРВИЧНЫМ ГЕОХИМИЧЕСКИМ ОРЕОЛАМ
- Вигдорович Д. А., Зиверт Р. Р., Рысс Ю. С. Результаты применения скважинных геохимических и геофизических методов поисков месторождений полиметаллических руд на примере Рудного Алтая. В кн. «Материалы по методике разведки полезных ископаемых», 1962, стр. 154—158.
- Ворошилов Н. А. и Сочеванов Н. Н. О вертикальной зональности распределения элементов в трубчатых телах Актиозского рудного поля. «Геология рудных месторождений», 1963, № 3.
- Гинзбург И. И. Геохимические поиски слепых рудных тел. В кн. «Геологические результаты прикладной геохимии и геофизики», разд. 1, 1960, стр. 26—36.
- Горжевский Д. И. и Россман Г. И. Первичные ореолы рассеяния полиметаллических месторождений Рудного Алтая. «Проблемы геохимии» (Лаборатория геохимических методов исследования Львовского ун-та), вып. 1, 1959, стр. 181—189.
- Григорьев А. М. О возможности использования геохимических методов при поисках золоторудных месторождений. «Сборник геологического производственной информации» (Бурят. геол. управл.), 1959, № 1, стр. 15—21.
- Гудиашвили Р. Н. и Купарадзе Д. И. Первичные ореолы рассеяния некоторых гидротермальных месторождений Грузии. «Геологический сборник» (КИМС), 1962, № 2, стр. 167—180.
- Дворников А. Г. Ореолы рассеяния ртути в известняках полиметаллического месторождения Балки Грузской (Нагольный кряж). «Геохимия», 1962, № 5.
- Дралюк Л. Б. Первичные ореолы рассеяния рудных месторождений (по данным зарубежной литературы). Информ. сб. ВНИИ методики и техники разведки, 1961, № 28.
- Засухин Г. Н. О комплексе элементов-индикаторов при геохимических поисках колчеданных месторождений на Южном Урале. Уч. зап. Сарат. ун-та, т. 67, 1961, стр. 41—45.
- Засухин Г. Н., Логинова Л. А. Опыт применения геохимических поисков колчеданных месторождений на Южном Урале. Госгеолтехиздат, 1963, стр. 135.
- Карасик М. А. Геохимическое профилирование как метод поисков ртутных и полиметаллических месторождений. Бюлл. научно-техн. информ. (МГиОН СССР), 1962, № 1.
- Калита Е. Д. К вопросу об ореолах рассеяния лития, рубидия и бериллия. В сб. «Материалы по геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии». Госгеолтехиздат, 1959, стр. 205—211.
- Квятковский Е. М., Крицук И. Н. О методике металлометрической съемки при поисках оловянных месторождений. Зап. Ленинград. горн. ин-та, 1961, 39, № 2, стр. 129—135.

Константинов В. М. и Янишевский Е. М. Об использовании первичных ореолов рассеяния для оценки рудоносности дизъюнктивных нарушений. «Геология рудных месторождений», т. 5, 1963, № 2, стр. 126—127.

Красников В. И. Глубинные поиски рудных месторождений по первичным ореолам. В кн. «Геологические результаты прикладной геохимии и геофизики», разд. I, 1960, стр. 15—20.

Лапп М. А. и Судов Б. А. Поиски глубоко залегающих рудных тел и месторождений по ореолам элементов широкого рассеяния. «Сов. геология», 1963, № 10, стр. 113—119.

Лейс Ю. А. Первичные ореолы рассеяния медных и полиметаллических месторождений Кафанского рудного поля. Научные труды горнометаллургического ин-та Арм. ССР, вып. 1, 1960.

Лю-Ин-Зюнь. Первичные ореолы рассеяния вокруг Главного рудного тела Тырны-Аузского месторождения. Вестн. МГУ, 1962, № 5, стр. 36—43.

Мартынов Н. Н. О новом поисковом признаке сподуменовых пегматитов, не выходящих на поверхность. «Разведка и охрана недр», 1963, № 7.

Миллер А. Д. Методы разделения составляющих рассеяния и определения элементов широкого рассеяния, применяемые при геохимических поисках. Бюлл. науч.-технич. информ. (МГиОН СССР), 1962, № 10/44, стр. 96—98.

Мкртчян С. С. Некоторые данные о первичном ореоле рассеяния на Ахтальском месторождении. Изв. АН АрмССР, геол. и географ. науки, 1961, № 6, 14.

Муканов Е. И. О некоторых особенностях образования первичных ореолов рассеяния рудных месторождений. В сб. «Материалы по геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии». Госгеолтехиздат, 1959, стр. 181—186.

Муканов К. М. и Россман Г. И. Первичные ореолы рассеяния некоторых полиметаллических и медных месторождений Центрального Казахстана и Рудного Алтая. В кн. «Геологические результаты прикладной геохимии и геофизики», разд. I, 1960, стр. 37—46.

Никфоров Н. А. Первичные ореолы рассеяния сурьмяных месторождений. Тр. Среднеаз. политехн. ин-та, вып. 12, 1960 (1961), стр. 44—53.

Озерова Н. А. О повышенных содержаниях ртути в зонах разломов некоторых сульфидных месторождений. «Геология рудных месторождений», 1960, № 3.

Озерова Н. А. К методике поисков полиметаллических, сурьмяных и ртутных месторождений по первичным ореолам рассеяния ртути. В сб. «Вопросы изучения и методы поисков скрытого оруденения», Госгеолтехиздат, 1962.

Озерова Н. А. Первичные ореолы рассеяния ртути. Тр. ин-та (ИГЕМ), вып. 72, 1962.

Озерова Н. А. и Сауков А. А. Ртуть как индикатор при поисках рудных месторождений. В кн. «Геологические результаты прикладной геохимии и геофизики», разд. I, 1960, стр. 47—54.

Полферов Д. В. Геохимические поиски месторождений медно-никелевых сульфидных руд. Бюлл. науч.-техн. информ. (МГиОН СССР), 1962, № 1.

Россман Г. И. Прикладное использование первичных ореолов рассеяния с целью поисков полиметаллических месторождений. Информационный сборник геологоразведочной службы Рудного Алтая, 1961, стр. 99—105.

Россман Г. И. Новый метод составления геохимической карты коренных пород для поисков полиметаллических месторождений (по опыту работ в прииртышской части Рудного Алтая). Бюлл. науч.-техн. информ. (МГиОН), 1962, № 4/38, стр. 10—13.

Сафонов Н. И. К теории первичных ореолов рассеяния. В сб. «Новое в методике и технике геологоразведочных работ», вып. 5, 1962, стр. 133—155.

Сатыбалдин К. Ш. Результаты изучения ореолов рассеяния редкоземельных штокверков Центрального Казахстана методами металлометрии. Тр. ин-та (Казахский ин-т минер. сырья), вып. 2, 1960.

Смирнов Ю. Б. Об элементах-индикаторах из слюдоносных пегматитовых жил. «Разведка и охрана недр», 1963, № 3.

Сочеванов Н. И. Методика опробования при поисках рудных месторождений по первичным ореолам рассеяния. В кн. «Вопросы методики опробования рудных месторождений при разведке и эксплуатации», 1962, стр. 111—123.

Терехова Г. Л. Ореолы первичного рассеяния на ртутно-сурьмяных месторождениях рудного поля хр. Баорды. Уч. зап. (Среднеаз. ин-та геологии и минер. сырья), вып. 6, 1961, стр. 139—146.

Третьяков В. Г. Опыт изучения косвенных геохимических индикаторов в колчеданных и медно-полиметаллических оруденениях. Вестн. АН КазССР, 1962, № 9, стр. 44—47.

Ульянов Ю. В. Некоторые вопросы методики геохимических исследований горных пород на примере Алтая. Тр. ин-та (Алтайск. горнометаллург. ин-т), вып. 12, 1962, стр. 64—69.

Федорчук В. П. О некоторых закономерностях формирования ореолов прямых рудных индикаторов вокруг ртутных залежей. «Геохимия», 1961, № 10, стр. 911—919.

Федорчук В. П. Типы рудных индикаторов, используемых при поисках скрытых ртутно-сурьмяных месторождений. Тр. ин-та геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии, вып. 99. «Вопросы геохимии», 1963, № 5, стр. 26—38.

Фурсов В. З. Ореолы рассеяния ртути и других элементов-спутников рудных месторождений Казахстана. Бюлл. научн. техн. информ. (МГиОН СССР), 1962, № 1.

Хетчиков Л. Н., Константинов Р. М. Поисковое значение первичных ореолов рассеяния цинка в скарново-полиметаллических месторождениях Дальнего Востока. Бюлл. научн.-техн. информ. (ВИМС), 1960, № 1, стр. 3—5.

Щербин С. С. и Осетров О. А. Первичные ореолы рассеяния редких элементов пегматитов как критерий поисков скрытого оруденения. «Геология рудных месторождений», 1961, № 6, стр. 79—90.

Янишевский Е. М. По поводу статьи Н. И. Сафонова «К теории первичных ореолов рассеяния». (Тр. ин-та ВНИИ методики и техники разведки), сб. 5, 1962, «Сов. геология», 1963, № 10, стр. 150—154.

Янишевский Е. М., Григорян С. В. и др. Эндогенные ореолы рассеяния некоторых гидротермальных месторождений. Госгеолтехиздат, 1963.

Chisholm E. O. Geochemical exploration of a Yukon lead-zinc deposit.—West Miner and Oil Review, vol. 32, No. 11, pp. 36—47, 1959.

Dutt G. N. Geochemical prospecting for nickel ores at Kwatha and Nam-pesha-Humine areas, Manipur Stat.—Indian Minerals, vol. 14, No. 3, pp. 246—58, 1960.

Hill V. G. Geochemical prospecting for nickel in the Blue Mountain area, Jamaica, W—I.—Econ. Geol., vol. 56, No. 6, pp. 1025—32, 1961.

Joliffe A. W. Geochemical patterns in certain ore deposits. Can. Min. Journ., v. 30, N. 4, p. 89, 1959.

Watts J. T. oths. Geochemical dispersion of niobium from pyrochlore-bearing carbonatites in Northern Rhodesia.—Bull. Inst. Min. Metall., No. 681, pp. 729—47, 1963.

Warren H. V. Geochemical anomalies related to some British Columbia copper mineralization.—Can. Inst. Min. Metall., pp. 277—82, Bibl. 8 п., 1959.

Watts oths. Geochemical dispersion of niobium from pyrochlore-bearing carbonatites in Northern Rhodesia.—Bull. Inst. Min. Metall., No. 690, pp. 104—8. Discuss., 1964.

МЕТОДЫ ПОИСКОВ ПО ВТОРИЧНЫМ ОРЕОЛАМ РАССЕЯНИЯ

Литохимические методы

Афанасьев М. Н. Опыт применения металлометрического метода количественной оценки ореолов рассеяния в Кузнецком Алатау. Бюлл. научн.-техн. информ. (МГиОН СССР), 1962, № 1.

Баклашова И. М. К геохимии ландшафтов Сахалина. Сб. «Вопросы природного районирования Советского Дальнего Востока и связь с районной планировкой». 1962.

Борисов Г. С. Предварительная оценка глубинных радиоактивных аномалий. В сб. «Глубинные поиски рудных месторождений», Госгеолтехиздат, 1963.

Беляев А. П. О поисках слепых месторождений в закрытых районах. «Разведка и охрана недр». 1962, № 8.

Блюммер Г. Н., Вахромеев Г. С. и Фомин М. М. К вопросу о возможности металлометрической съемки при поисках и разведке карбонатовых месторождений. В сб. «Геофизические работы при решении геологических задач в Восточной Сибири». Гостоптехиздат, 1961, стр. 191—196.

Боголюбов А. Н. и Сочеванов И. Н. Мелкомасштабные металлометрические поиски полиметаллов по ореолам и потокам рассеяния. «Разведка и охрана недр», 1959, № 10, стр. 9—12.

Божко М. Г. Некоторые геохимические особенности лесостепных ландшафтов меднорудного р-на на Южном Урале. «Вопросы географии», вып. 59, 1962, стр. 105—131.

Ванцян Г. М. Опыт металлометрического опробования аллювия в условиях Армянской ССР. Изв. АН АрмССР, т. 13, 1960, № 3, стр. 127—130.

Вигдорович Д. А., Заверт Р. Р. и Зубаков Р. А. Поиски полиметаллических месторождений по вторичным ореолам рассеяния в закрытых районах Рудного Алтая. Информационный сб. (ВНИИ методики и техники разведки), 1961, № 31, стр. 56—69.

Волков И. Д. К вопросу о поисковых возможностях металлометрической съемки в условиях Норильского р-на. Тр. ин-та (Научн.-исслед. ин-т геологии Арктики), 1962, стр. 121.

Волков И. Д. Временные методические указания по проведению геохимических поисков колчедано-полиметаллических месторождений в условиях больших мощностей рыхлых отложений. ОНТИ (ВИТР), Обмен опытом, вып. 34, 1960.

Глазовская М. А. О геохимических принципах классификации природных ландшафтов. «Вопросы географии», вып. 59, 1962, стр. 6—52.

Глазовская М. А. Ландшафтно-геохимическая карта как основа геохимических поисков по вторичным ореолам и потокам рассеяния. Бюлл. научн.-техн. информ. (МГиОН СССР), 1962а, № 1.

Глазовская М. А. Принципы ландшафтно-геохимического районирования для целей поисков полезных ископаемых. Вестн. МГУ, сер. географ., 1962, № 6, стр. 3—10.

Говэт Г. Дж. Геохимические поиски меди в Северной Родезии. Изменения в содержании меди, рассеянной в почвах и отложениях, потоках, обусловленные различными физико-химическими свойствами этих образований. В кн. Тр. XXI Международного геологического конгресса. Вып. 3, 1964, стр. 113—134.

Гончаров Г. С. и др. Разработка геохимической методики поисков полиметаллических месторождений на территории Эстонской ССР. (Информ. сообщение) (ВИТР), Обмен опытом, вып. 58, 1962.

Горбунов О. Д. Пример развития вторичных ореолов рассеяния в условиях горно-лугового ландшафта. Вопр. разведочной геофизики, вып. 2. Гостоптехиздат, 1962, стр. 166—168.

Городницкий А. М. Опыт применения детальной металлометрической съемки при поисках медно-никелевого сульфидного оруденения в среднем течении р. Колю. Тр. ин-та (Научн. иссл. ин-т геол. Арктики), т. 133, вып. 1, 1963, стр. 205—209.

Грешер С. Г. Использование металлометрии при геологоразведочных работах. «Разведка и охрана недр», 1962, № 11.

Дворников А. Г. и др. Некоторые особенности ореола рассеяния ртути в почвах Нагольного кряжа. «Геохимия», 1963, № 5.

Добровольский В. В. Характерные черты геохимии ландшафта центральной части Устьурта. «Вопросы географии», вып. 59, 1962, стр. 145—157.

Долуханова Н. И. Почвенно-гидрохимический метод поисков месторождений полезных ископаемых. Бюлл. научн.-техн. информ. (МГиОН СССР), 1959, № 4 (21), стр. 7—9.

Ермолаев М. М. и Чочиа Н. С. Геохимические ландшафты и некоторые особенности миграции микроэлементов Орь-Кумакского водораздела (Юж. Урал). Вестн. Ленингр. гос. ун-та, 1962, № 18, стр. 95—104.

Еремеев А. И. Опыт классификации и оценки глубинных радиоактивных аномалий. В сб. «Глубинные поиски рудных месторождений», Госгеолтехиздат, 1963.

Еремеев А. И. Принципы методики глубинных поисков погребенных месторождений. В сб. «Глубинные поиски рудных месторождений». Госгеолтехиздат, 1963.

Зубилов Р. А., Чочиа Н. С. Геохимические ландшафты и распределение некоторых микроэлементов в почвах и грунтах Присакмарского р-на Южного Урала. Изв. Всес. геогр. об-ва, вып. 95, 1963, № 1, стр. 9—22.

Капланя́н П. М. Опыт применения почвенно-гидрохимической съемки на базальтах. Изв. АН АрмССР, геол. и географ. науки, т. 15, 1962, № 4.

Квашневская Н. В. и Шабловская Е. И. Исследование взвешенных паносов речной сети на содержание рудных элементов. Докл. АН СССР, т. 151, 1963, № 2.

Квятковский Е. М. и Крицук И. А. Количественная интерпретация вторичных ореолов рассеяния свинца. Зап. Ленингр. горн. ин-та, вып. 45, 1963, № 2, стр. 3—9.

Клиничиков В. А. Применение металлометрической съемки в юго-восточной части Центрального Казахстана. Бюлл. научн.-техн. информ. (МГиОН СССР), 1962, № 1, стр. 64—68.

Ковалевский А. Л. Опыт использования металлометрических проб для поисков радиоактивных элементов. «Разведка и охрана недр». 1960, № 7, стр. 15—17.

Кожара В. М. Литохимические поиски в мерзлотных ландшафтах. «Разведка и охрана недр». 1964, № 3, стр. 13—19.

Кононова Р. С. Об эффективности и рентабельности гидрохимических и металлометрических методов поисков. «Советская геология». 1961, № 8, стр. 119—122.

Крицук И. Н. О расчетах коэффициентов «корреляции» делювиальных ореолов рассеяния свинца. Изв. высш. учебн. завед., геол. и разведка, 1963, № 2, стр. 103—107.

Крицук И. Н. О роли сорбции в формировании элювиально-делювиальных ореолов рассеяния. Зап. Ленингр. горн. ин-та, 1963, № 2, стр. 25—30.

Литинский В. А. Ореолы и потоки рассеяния продуктов разрушения кимберлитовых тел. Тр. ин-та (Научн. иссл. ин-т геологии Арктики), т. 132, вып. 4, 1962, стр. 103—124.

Литинский В. А. О применении металлометрической съемки и каппаметрии для поисков кимберлитовых тел. «Сов. геология», 1963, № 2, стр. 58—71.

Макунина А. А. Некоторые результаты ландшафтно-геохимических исследований в районе медно-колчеданного месторождения на Южном Урале. «Вопросы географии», сб. 59, 1962, стр. 132—144.

Макунина А. А., Сорокина Е. П. и Бучковский Э. С. Вторичные ореолы рассеяния медно-cobальтового месторождения на Южном Урале. «Вопросы географии», сб. 59, 1962.

Миллер А. Д. Методы разделения составляющих рассеяния и определение элементов широкого рассеяния, применяемые при геохимических

поисках. Бюлл. науч.-техн. информ. (МГиОН СССР), 1962, № 10 (44), стр. 96—98.

Миляев А. С. и Фокин А. Н. Погребенные вторичные ореолы рассеяния эндогенных месторождений. В сб. «Глубинные поиски рудных месторождений», Госгеолтехиздат, 1963.

Надарейшили В. К., Хурадзе К. В., Рухадзе Г. Л. и Гудиашвили Р. Н. К методике поисков сульфидных месторождений по вторичным ореолам рассеяния (на примере Южной Грузии). Геол. сб. (КИМС), 1962, № 2, стр. 155—166.

Новиков М. Ф., Черняева А. М. Геохимические поиски в районе Гайского месторождения на Южном Урале. Тр. ин-та (Свердл. горн. ин-т), вып. 42, 1963, стр. 112—117.

Осокин П. В. Результаты металлометрического метода поисков полезных ископаемых на Чина-Амалатском междуречье Витимского плоскогорья. Мат-лы по геологии и полезн. ископ. Бурят. АССР, вып. 8, 1962, стр. 61—76.

Перельман А. И. Роль геохимии ландшафта при поисках полезных ископаемых. В кн. «Геолог. результаты прикладной геохимии и геофизики» раздел 1, 1960, стр. 78—85.

Побединцева И. Г. Распределение некоторых микроэлементов в почвах Южного Урала в связи с геохимическими поисками. Вест. МГУ, сер. географ., 1964, № 1, стр. 44—49.

Пономарев Е. А. Поиски рудных месторождений по потокам рассеяния на Салаирском кряже. Бюлл. науч.-техн. информ. (МГиОН СССР), 1962, № 1, стр. 46—52.

Поскотин Д. Л. Геохимические поиски месторождений цветных металлов при крупномасштабном геологическом картировании в Пышминском рудном районе на Среднем Урале. Тр. ин-та (Свердл. горн. ин-т), вып. 38, 1961, стр. 94—105.

Поскотин Д. Л. О применении металлометрических и биогеохимических методов при поисках медно-колчеданных месторождений на Ср. Урале. Тр. Свердл. горн. ин-та, вып. 42, 1963, стр. 81—94.

Прозорова Л. Л., Туманова И. А. и Павлов Б. Н. Методика районирования площадей по категориям трудности опоискования. Сб. «Глубинные поиски рудных месторождений», Госгеолтехиздат, 1963.

Рассказов Н. М., Парилов Ю. С. К методике гидрохимических поисков в горно-таежных условиях. Тр. ин-та (Сибирск. ИГЕМ), вып. 25, 1962.

Ромашин С. С., Хабибулина Р. И. Металлометрические исследования на рудном поле Саран в Центральном Казахстане. Изв. АН КазССР, сер. геол., 1963, стр. 67—79, вып. 5.

Соловьев А. П. Основы теории и практики металлометрических съемок. Изд-во АН КазССР, 1959.

Соловьев А. П. Классификация ореолов рассеяния рудных месторождений. Сб. «Глубинные поиски рудных месторождений», Госгеолтехиздат, 1963.

Соловьев А. П. и Куний Н. Я. Металлометрическая съемка по потокам рассеяния в горных районах. «Сов. геология», 1960, № 5, стр. 32—46.

Соловьев А. П. и Мирошниченко Г. В. Оценка геологических запасов в рудопроявлениях путем количественной интерпретации гамма-аномалий. Сб. «Глубинные поиски рудных месторождений», Госгеолтехиздат, 1963а.

Терехова Р. В., Терехов Б. И. Опыт количественной оценки некоторых ореолов свинца по данным металлометрической съемки в В. Саяне. Бюлл. науч.-техн. информ. (МГиОН СССР), 1962, № 7.

Ульянов Н. К. Закономерности формирования вторичных ореолов рассеяния рудных месторождений в условиях Центрального Казахстана. Мат-лы годичн. сессии уч. совета (ВСЕГЕИ), 1960, стр. 123—130.

Федоренко Я. Д. Геохимические методы поисков золоторудных месторождений в Забайкалье. Бюлл. науч.-техн. информ. (МГиОН СССР), 1962, № 1.

Фокин А. М. Морфолого-литологическая обстановка образования вторичных ореолов рассеяния рудных минералов на месторождениях Локского района. Тр. ин-та (КИМС), вып. 3, 1961, стр. 103—109.

Фокин А. М., Купарадзе Д. И. К вопросу об условиях образования вторичных ореолов и потоков рассеяния на примере Дзамского железорудного месторождения. Геол. сб. (КИМС), 1962, № 2, стр. 181—182.

Чазов Б. А. Геохимические ландшафты Пермской области. Сб. «Химия и география», вып. 1, 1961.

Cappene F. C. Soil sampling as a guide in the Copper Belt of Vermont. Eng., vol. 11, p. 40, 1959.

Debnam A. H., Webb J. S. Some geochemical anomalies in soil and stream sediment related to beryl pegmatites in Rhodesia and Uganda. Bull. Inst. Min. Metall., April, No. 641, pl. 329—44, 1960.

Dreimanis A. Geochemical prospecting for Cu, Pb and Zn in glaciated areas eastern Canada. Intern. Geol. Congr. 21-st, pp. 7—19, 1960.

Erickson R., oths. Geochemical anomalies in the upper plate of the Roberts thrust near Cortez, Nevada. Geol. Surv. Prof. Paper, No. 424-D, pp. 316—20, 1961.

Filipovic Z., oths. Distribution of Cu, Pb, Zn, Ni and Co in soil, relation to soil pH-changes. Soil Sci., vol. 91, No. 2, pp. 147—150, Bibl. 4 n., 1961.

Govett G. J. Geochemical prospecting for copper in the concentration of secondary dispersed copper in soils and stream sediments due to differences in physical-chemical properties of the sample materials. Intern. Geol. Congr. 21-st, Norden, pt. 2, Copenhagen, pp. 44—56, Bibl. 28 n., 1960.

Hawkes H. E., Salmon M. L. Trace elements in organic soil as a guide to copper ore. Intern. Geol. Congr. Report 21-st. sess., Norden, pt. 2, Copenhagen, pp. 38—43, Bibl. ill., 1960.

Hawkes H. E., Bloom H., Riddell J. E. Stream sediment analysis discovers two mineral deposits. Can. Inst. Min. Metall. Commit. of Geophys. Methods and case histories in mining geophysics, pp. 253—8. Bibl., 4 n., 1959.

Huff L., Maggiano A. Geochemical prospecting for copper deposits hidden beneath alluvium in the Pima District, Arizona. Geol. Surv. Prof. Paper 424-B, pp. 308—10, 1961.

Kauranne L. K. Pedogeochimical prospecting in glaciated terrain. Bull. Comm. Geol., Finlande, No. 184, pp. 1—10, Bibl. 27 n., 1959.

Pollack J. P., oths. Geochemical anomaly associated with a glacially transported boulder train Mt. Bohemia, Keweenaw County, Michigan. Intern. Geol. Congress 21-st, pt. 11, Norden, pp. 20—7, Bibl. 8 n., 1960.

Le Riche H. H., Weir A. N. A method of studying trace elements in soil fractions. Journ. Soil Sci., Sept., vol. 14, No. 2, pp. 225—35, 1963.

Theobald P. H., Thomson C. Geochemical prospecting with heavy mineral concentrates used to locate a tungsten deposit. Geol. Surv. Circ., No. 411, p. 13, Bibl. 7 n., 1959.

Zeschke G. Prospecting for ore deposits by panning heavy minerals from river sands. Econ. Geol., vol. 56, No. 7, p. 1250, 1961.

Гидрохимические методы

Албул С. П. О гидрохимических поисках рудных месторождений. «Разведка и охрана недр», 1961, № 4, стр. 7—13.

Албул С. П. Об особенностях гидрохимических поисков сульфидных месторождений в краевой зоне Русской платформы. Тр. ин-та Дружбы народов им. П. Лумумбы, т. 3, «Геология, горное дело и геодезия», вып. 1, 1963, стр. 58—76.

Албул С. П. Об особенностях гидрохимических поисков сульфидных месторождений в краевой зоне Русской платформы. Тр. межвед. совещ. по гидрохим. методу поисков рудных месторождений, 1962, стр. 150—157.

Албул С. П. Перспективы применения гидрохимического метода при поисках рудных месторождений глубокого залегания. Бюлл. научн.-техн. информ. (МГиОН СССР), 1962а, № 1.

Аntonov A. A. О гидрохимическом методе поисков медно-никелевых месторождений на Кольском полуострове. «Разведка и охрана недр», 1962, № 3, стр. 15—19.

Барс Е. А., Глезер В. Г. Гидрохимическая съемка в Архангельском районе Башкирской АССР. Тр. ин-та геологии и разработки горн. ископ. (АН СССР), т. 1, 1960, стр. 314—327.

Белякова Е. Е. Гидрохимический метод поисков и разведки редкometальных месторождений в Центральном Казахстане. Информ. сб. (ВСЕГЕИ), 1959, № 8, стр. 103—108.

Белякова Е. Е. Гидрохимический метод поисков рудных месторождений в аридных областях. Мат-лы всесоюзн. ин-та геол., вып. 46, 1961, стр. 47—82.

Белякова Е. Е. Опыт применения гидрохимических исследований при поисково-разведочных работах в районе месторождения Жанет в Центральном Казахстане. Тр. Всесоюзн. научн.-исслед. геол. ин-та, нов. сер., т. 61, 1961, стр. 193—208.

Белякова Е. Е. Принципы и методы составления прогнозных гидрохимических карт на рудные полезные ископаемые. «Сов. геология», 1962, № 1, стр. 104—130.

Белякова Е. Е., Резников А. А. и др. Гидрохимический метод поисков рудных месторождений в аридных и полуаридных областях. Госгеотехиздат, 1962.

Боровицкий В. П. Опыт применения гидрохимических методов поисков рудных месторождений в условиях островной мерзлоты Бурятской АССР. Тр. межвед. совещ. по гидрохим. методу поисков рудных месторождений, 1962.

Боровицкий В. П. Опробование наледей при поисках рудных месторождений гидрохимическим методом. Тр. межвед. совещ. по гидрохим. методу поисков рудных месторождений, 1962.

Бродский А. А. Очередные задачи в области развития гидрохим. методов поисков рудных месторождений. В кн. «Опыт разработки гидрохим. методов поисков рудн. м-ний», 1960, стр. 5—20.

Бродский А. А. Некоторые теоретические положения гидрохимического метода поисков сульфидных месторождений. В кн. «Геол. результаты прикладной геохимии и геофизики», разд. 1, 1960, стр. 55—63.

Бродский А. А. Миграция рудного вещества и образование ореолов рассеяния рудных месторождений. Тр. межвед. совещ. по гидрохим. методу поисков рудных месторождений, Томский ун-т, 1962, стр. 19—33.

Бродский А. А. Интерпретация данных гидрохимических поисков рудных месторождений. Сб. «Вопросы геохимии подземных вод», 1962.

Бродский А. А. О целесообразности применения гидрохимического метода поисков в горных районах. «Сов. геология», 1962, № 10, стр. 136—139.

Бродский А. А. Основные понятия гидрохимического метода поисков рудных месторождений. Тр. Всес. ин-та гидрохим. и инж. геол., сб. 20, 1962, стр. 99—110.

Бродский А. А. Основы гидрохимического метода поисков сульфидных месторождений. «Недра», 1964.

Бугельский Ю. Ю. О возможности постановки гидрохимических поисков бериллия. Мат-лы по геологии рудных месторождений, петрограф. минерал. и геохимии, 1959.

Бугельский Ю. Ю. Результаты гидрохимических исследований в районе Довгалевского месторождения. В кн. «Опыт разработки гидрохим. методов поисков рудн. месторождений», 1959. Госгеотехиздат.

Бугельский Ю. Ю., Виноградов В. И. Гидрохимические методы поисков молибденовых полиметаллических месторождений. В кн. «Геол. результаты прикладной геохимии и геофизики», разд. 1, Госгеотехиздат, 1960.

Буачидзе И. М., Зауташили Б. З. Гидрохимия основных компонентов минерализации и рудных элементов Дамблудского полиметаллического месторождения. Тр. Груз. политехн. ин-та им. В. И. Ленина, 1963, № 12.

Бунакова Г. В., Сурков В. Н. Микроэлементы подземных вод района Кавказских минеральных вод. Сб. научн. докл. (Всесоюзн. хим. об-во), Ставрополь, вып. 1, 1960.

Вершинин А. С. Особенности применения гидрохимического метода поисков сульфидных месторождений на Среднем Урале. Тр. Свердл. горн. ин-та, вып. 34, 1959.

Виноградов В. И. Некоторые вопросы гидрохимии молибдена. Мат-лы по геологии рудных месторождений, петрограф., минерал. и геохимии, 1959.

Воротников Б. А., Кононова Р. С. Некоторые данные о результатах гидрохимических исследованийвольфрамового месторождения (Восточное Забайкалье). Мат-лы по гидрохимии и инж. геологии, 1959.

Воротников Б. А. Результаты гидрохимических исследований, проведенных в 1958 г. в районе между Учалинским и им. XIX партийн. съезда медно-колчеданными месторождениями на Южном Урале. В кн. «Тр. межвед. совещ. по гидрохим. методу поисков рудных месторождений», 1962.

Вострокинутов Г. А. Опыт гидрохимических поисков на Среднем Урале. В кн. «Опыт разработки гидрохимич. методов поисков рудн. м-ний» Госгеотехиздат, 1959.

Вострокинутов Г. А. Опыт гидрохимических поисков медного оруденения в областях развития метаморфических толщ Западного склона Урала. В кн. «Тр. межвед. совещ. по гидрохим. методу поисков рудных м-ний», 1962.

Галстян А. Р. К вопросу о гидрохимии Шортинского хромитового месторождения. Изв. АН АрмССР, т. 15, 1962, № 2, стр. 35—42.

Галстян А. Р. Гидрохимические методы поисков медно-колчеданных месторождений на Южном Урале. «Геохимия», 1961, № 7, стр. 596—603.

Галстян А. Р. Гидрохимическое совещание по вопросам методики гидрохимических исследований поверхностных и подземных вод, 14-е (тезисы докладов XIV гидрохимического совещания по вопросам методики гидрохимических исследований поверхностных и подземных вод), 1960.

Голова Г. А. Особенности формирования водных ореолов рассеяния скрытых медно-колчеданных месторождений Южного Урала. Тр. Всесоюзн. научн.-исслед. ин-та гидрохимии и инж. геол., Нов. серия, № 9, 1964.

Голова Г. А., Бильк Н. А. Генетическая связь углекислых вод Закарпатья с неогеновыми рудообразованиями. Бюлл. научн.-техн. информ. (МГиОН СССР), 1963, № 4 (48), стр. 30—34.

Григорян Л. А. Первый опыт составления прогнозной гидрохимической карты в Армянской ССР. Тр. З-ей Закавказской конф. молодых научн. работ. геол. ин-тов АН Азерб., Армянск. и Груз. ССР. 1960. Изд-во АН ГрузССР, 1962.

Долуханова Н. И. Почвенно-гидрохимический метод поисков месторождений полезных ископаемых. Бюлл. научн.-техн. информ. (МГиОН СССР), 1959, № 4 (21).

Долуханова Н. И. Гидрохимические исследования на некоторых рудных месторождениях Армении. В кн. «Опыт разработки гидрохимических методов поисков рудных месторождений», 1959.

Долуханова Н. И. Опыт составления прогнозной гидрохимической карты в природных условиях Армянской ССР. Тр. межвед. совещ. по гидрохим. методу поисков рудных м-ний, 1960, Томский ун-т, 1962, стр. 84—87.

Залкинд И. Э., Оборин А. А., Шестов И. Н. Опыт применения гидрохимического метода поисков в осадочном комплексе пород. Бюлл. научн.-техн. информ. (ОНТИ ВИМСа), 1963, № 6 (50), стр. 28—31.

Зауташили Б. З. Опыт применения гидрохимического метода для поисков полиметаллов. Бюлл. науч.-техн. информ. (ВИМС), 1959, № 5, стр. 27—30.

Зауташили Б. З. О роли геохимии подземных вод при решении некоторых металлогенических вопросов. «Разведка и охрана недр», 1960, № 11, стр. 37—44.

Зауташили Б. З. О роли геохимии вод при решении некоторых металлогенических вопросов на примере Мерисского кристаллического массива Грузии. В кн. «Тр. межвед. совещ. по гидрохим. методу поисков рудных м-ний», 1962, стр. 123—127.

Зауташили Б. З., Купатадзе В. В. К вопросу миграции рудных элементов в водных ореолах рассеяния Маднеульского барито-полиметаллического месторождения. Тр. науч.-исслед. лабор. гидрохим. и инж.-геол. проблем (Груз. политех. ин-т), 1963, № 2, стр. 71—79.

Зентан П. Новый метод гидрохимических поисков рудных месторождений (Статья из Венгрии). «Разведка и охрана недр», 1964, № 2, стр. 62.

Зуев А. В. Условия миграции элементов рудной минерализации в природных водах Зап. Саян. Информац. сборник (ВСЕГЕИ), 1962, № 56, стр. 65—78.

Капланян П. М. Опыт применения почвенно-гидрохимической съемки на базальтах. Изв. АН АрмССР, геол. и геогр. науки, т. 15, 1962, № 4.

Капланян П. М. Основные гидрохимические показатели Айоцзорского рудного района. Изв. АН АрмССР, геол. и геогр. науки, т. 15, 1962, № 3, стр. 45—60.

Карлова В. П. Особенности химического состава подземных и поверхностных вод Темирской группы медно-молибдено-вольфрамовых месторождений (Кузнецкий Алатау). В кн. «Тр. межвед. совещ. по гидрохим. методу поисков рудных месторождений», 1962, стр. 134—136.

Карлова В. П. Опыт применения гидрохимического метода поисков на юге Красноярского края. Мат-лы по геол. и полезн. ископ. Красноярского края, вып. 3, 1962, стр. 209—214.

Касьянова И. В. Возможности использования гидрохимического метода поисков в условиях закрытых районов рудного Алтая. Информ. сб. ВНИИ методики и техники разведки, 1961, № 24, стр. 49—55.

Климов Н. В. Современное состояние и ближайшие задачи развития гидрохимических методов поисков рудных месторождений. Информ. бюлл. (Якут. геол. упр.), 1959, № 1, стр. 19—24.

Ковалев В. Ф., Козлов А. В., Ковалчук А. И., Соколова В. Г. Гидрохимические методы поисков медно-колчеданных месторождений на Южном Урале. «Геохимия», 1961, № 7, стр. 596—603.

Кожара В. Л. Некоторые особенности водной миграции химических элементов в районах многолетней мерзлоты в связи с гидрохимическими поисками. Тр. ин-та геологии рудных месторождений петрографии, минералогии и геохимии, вып. 99. «Вопросы геохимии», 1963, № 5.

Комарова З. В. Гидрохимический метод поисков в применении к медно-никелевым сульфидным месторождениям Кольского полуострова. Информ. сб. ВНИИ методики и техники разведки, 1961, № 24, стр. 56—62.

Комарова З. В., Полферов Д. В. Опыт гидрохимических поисков медно-никелевых месторождений на Кольском полуострове. В кн. «Опыт разработки гидрохимических методов поисков рудных м-ний», 1959, стр. 90—97.

Коновалов Г. С. Полевая походная лаборатория для химических анализов воды. В сб. «Современные методы анализа природных вод», Изд-во АН ССР, 1962.

Коновалов Г. С., Шокина О. Н. Определение молибдена в природных водах. Гидрохим. мат-лы. (Гидрохимический ин-т АН ССР), т. 31, изд-во АН ССР, 1961, стр. 204—208.

Кононова Р. С. Об эффективности и рентабельности гидрохимических и металлометрических методов поисков. «Сов. геология», 1961, № 8.

Конторович А. Э., Садиков М. А., Шварцев С. Л. Распространение некоторых химических элементов в поверхностных и грунтовых водах Северо-Запада Сибирской платформы. Докл. АН ССР, т. 149, 1963, № 1, стр. 179—180.

Корниевский Ф. И. Применение гидрохимического метода поисков в Тельбесском районе Горной Шории. В кн. «Тр. межвед. совещ. по гидрохим. методу поисков рудных м-ний», 1960, 1962, стр. 161—164.

Косолапова М. Н., Косолапов А. И. Применение гидрохимического метода при поисках кимберлитовых тел. «Геология и геофизика», 1962, № 2, стр. 95—100.

Кравчинский З. Я. К вопросу распределения микроэлементов в водах красноцвета Челекена. Изв. АН ТуркмССР, 1959, стр. 115—118.

Крайнов С.-Р. Гидрохимические исследования в Лорийском нагорье Северной Армении. В кн. «Опыт разработки гидрохим. методов поисков рудных м-ний», Госгеолтехиздат, 1959, стр. 84—90.

Крайнов С. Р. Роль геохимического ландшафта при гидрохимических поисках рудных месторождений (на примере рудных месторождений Северной Армении). Вопр. гидрохеологии и инж. геологии, сб. 20. Госгеолтехиздат, 1962, стр. 111—116.

Крайнов С. Р. Гидрохимический метод поисков месторождений бора. (Метод рук-во.) «Недра», 1964.

Крайнов С. Р., Капронов С. Д. Основные принципы применения гидрохимического метода для поисков некоторых несульфидных месторождений в условиях аридной зоны и прилегающих к ней горных районов. В сб. «Вопросы геохимии подземных вод», Госгеолтехиздат, 1962.

Крайнов С. Р., Капронов С. Д. Применение гидрохимического метода для поисков м-ний бора. «Сов. геология», 1962, № 8.

Крайнов С. Р., Петровая Н. Г. О возможностях и условиях применения гидрохимического метода поисков в высокогорных районах (на примере Вост. Памира). Бюлл. науч.-техн. информ. (МГиОН ССР), 1962, № 4.

Крайнов С. Р., Корольков М. Х. Основные принципы использования рудных элементов углекислых вод при геохимических поисках рудных месторождений (на примере Центр. части М. Кавказа). «Геохимия», 1963, № 5.

Красников В. И. К вопросу о месте и роли гидрохимического метода в рациональных комплексах геологопоисковых работ. В кн. «Опыт разработки гидрохим. методов поисков рудн. м-ний», 1959, стр. 20—36.

Кропачев А. М., Кропачева Т. С., Шестов И. Н. Стронций в подземных слабоминерализованных водах Среднего Предурала. «Геохимия», 1959, № 1, стр. 93—96.

Кулаков Н. В. Проблемы палеогидрохеологии и поисковой гидрохимии в Нижнем Поволжье. Тр. Нижневолжск. научн. исслед. ин-та геологии и геофиз., вып. 1, 1964, стр. 7—9.

Крюегян Э. А. О применении метода определения кобальта С. Д. Гриштути к природным видам и водным вытяжкам из почв. Изв. АН АрмССР, вып. 14, геолог. и географ. науки, 1961, № 3, стр. 37—42.

Либина Р. И., Марголин Л. С., Миллер А. Д. и Сергеев Е. М. Методика анализа природных вод и водных вытяжек с экстракционным концентрированием диэтилдитиокарбонатов микроэлементов. Тр. Всесоюзн. ин-та (ВНИИ методики и техн. разведки), сб. 3, 1961, стр. 317—337.

Лисицын А. И. и Мормиль С. И. Применение гидрохимического метода при поисках месторождений берилля. «Разведка и охрана недр», 1963, № 3, стр. 20—23.

Матусевич В. М., Лукин А. А. Гидрохимия Туганского цирконоильменитового месторождения. В кн. «Тр. межвед. совещ. по гидрохим. методу поисков рудных м-ний», 1962, стр. 142—144.

Матусевич В. М. Некоторые данные по прослеживанию зон тектонических нарушений и оценке их металлогенеза при гидрохимических

поисках. Мат-лы комиссии по изучению подземных вод Сибири и Дальнего Востока. Изд-во АН СССР, вып. 1, 1962, стр. 132—135.

Матусевич В. М. Методическое руководство по определению микро-компонентов в природных водах при поисках рудных месторождений. ВСЕГИНГЕО, ВСЕГЕИ, ВИТР, Госгеолтехиздат, 1961, стр. 228.

Микельсон Э. Э. К вопросу о поисках месторождений эндогенного бора гидрохимическим методом. Информ. сб. ВСЕГЕИ, № 56, 1962, стр. 93—100.

Миллер А. Д. Применение некоторых методов ускоренного соисаждения микроэлементов при гидрохимических поисках. В кн. «Тр. межвед. совещ. по гидрохим. методу поисков рудных м-ний», 1962, стр. 212—214.

Миллер А. Д., Либина Р. И. и Данилов В. Я. Определение ниобия в природных водах и вытяжках из рыхлых отложений на месторождениях редкометальных пегматитов. В кн. «Опыт разработки гидрохим. методов поисков рудных м-ний», 1959, стр. 102—104.

Нечаев Г. А. и Боровицкий В. П. Опыт поисков молибдена в условиях сплошной многолетней мерзлоты Бурятской АССР. В кн. «Тр. межвед. совещ. по гидрохим. методу поисков рудных месторождений», 1962, стр. 137—141.

Нечаев Г. А. Применение гидрохимических методов поисков полезных ископаемых в условиях многолетней мерзлоты Западного Забайкалья. Мат-лы комисс. по изуч. подземных вод Сибири и Дальнего Востока. Изд-во АН СССР, вып. 1, 1962, стр. 126—128.

Овчинников А. М. Значение гидрохимии и палеогидрогеологии при поисках месторождений полезных ископаемых. В кн. «Тр. межвед. совещ. по гидрохим. методу поисков рудных м-ний», 1960, 1962, стр. 12—18.

Онуфриенок И. П. Опробование природных вод при гидрохимическом методе поисков рудных месторождений. В кн. «Тр. межвед. совещ. по гидрохим. методу поисков рудных месторождений», 1960, Томск, 1962, стр. 209—211.

Онуфриенок И. П. Опыт разработки гидрохимических методов поисков рудных месторождений (Сборник статей). Госгеолтехиздат, 1959, стр. 104.

Павлов В. В. Опыт гидрохимических поисков медно-колчеданных месторождений. В кн. «Опыт разработки гидрохим. методов поисков рудн. м-ний», Госгеолтехиздат, 1959, стр. 69—76.

Парилов Ю. М., Удодов П. А. Вопросы эффективности гидрохимических исследований на примере Сибири. Тр. межвед. совещ. по гидрохим. методу поисков рудных м-ний», 1960, 1962, стр. 175—182.

Писемский Г. В. Поведение рудных элементов в подземных водах и почвах щелочного массива. Тр. центр. горноразвед. ин-та, вып. 37, 1960, стр. 175—194.

Питтева К. Е. К методике гидрохимических поисков редкометальных месторождений. В кн. «Опыт разработки гидрохим. методов поисков рудных м-ний», 1959, стр. 97—101.

Питтева К. Е. Опыт поисковых гидрохимических исследований на редкие элементы в области избыточного увлажнения. Сб. статей по вопросам гидрохимии и инж. геол., Изд-во МГУ, 1962.

Пищерова П. И. Результаты гидрохимических исследований, проведенных на площади западного окончания Кураминского хребта. Мат-лы по гидрохимии и инж. геол., 1959, стр. 114—118.

Пищерова П. И. Оценка условия миграции микроэлементов при гидрохимических поисках рудных месторождений. «Разведка и охрана недр», 1960, № 6, стр. 36—40.

Пищерова П. И. Опыт проверки гидрохимических аномалий. В кн. «Тр. межвед. совещ. по гидрохим. методу поисков рудных м-ний», 1962, стр. 171—175.

Пономарев Е. А. Сравнительная характеристика гидрохимического метода поисков рудных месторождений с результатами поисковых и

геохимических работ на Саланре. Тр. межвед. совещ. по гидрохим. методу поисков рудных м-ний, 1962, стр. 165—170.

Пономарев Е. А. К методике составления гидрохимических карт при поисках рудных месторождений. «Разведка и охрана недр», 1962, № 12.

Пономарев Е. А. О применении гидрохимических методов для оценки перспектив района. «Разведка и охрана недр», 1960, № 6, стр. 18—20.

Пономарев Е. А. Сравнительная характеристика гидрохимического метода поисков рудных месторождений с результатами поисковых и геохимических работ на Саланре. Тр. межвед. совещ. по гидрохим. методу поисков рудных м-ний, 1960. Изд-во Томск. гос. ун-та, 1962, стр. 165—170.

Попов В. С. Гидрохимическое изучение подземных вод как метод поисков полиметаллических месторождений (на примере месторождения Центральный Кансай в Юго-Западном Карамазаре). Уч. зап. Среднеаз. ин-та минер. сырья, вып. 7, 1962, стр. 159—164.

Прокофьев Н. М. Микроэлементы в водах Урупского рудоносного района. Тр. Новочеркасск. политехн. ин-та, т. 128, стр. 97—105.

Рассказов Н. М. Некоторые вопросы гидрохимии Хараджульско-Бутрахтинского рудного поля (Зап. Саян). Изв. Томск. политехн. ин-та, т. 120, 1961, стр. 103—106.

Рассказов Н. М. Опыт проведения режимных наблюдений при гидрохимических поисках. Тр. межвед. совещ. по гидрохим. методу поисков рудных м-ний, 1962, стр. 128—133.

Рассказов Н. М. О роли химической активности горных пород при интерпретации результатов гидрохимических исследований. Тр. межвед. совещ. по гидрохим. методу поисков рудных м-ний, 1962, стр. 68—72.

Резников А. А. Полевая гидрохимическая лаборатория типа 1959 г. Инструкция. Госгеолтехиздат, 1959.

Рогов Г. М. Некоторые результаты гидрохимических исследований в Кузнецком угольном бассейне. Тр. межвед. совещ. по гидрохим. методу поисков рудных м-ний, 1962, стр. 188—192.

Садыков Ж. С. Гидрохимические критерии поисков полезных ископаемых в Зап. Казахстане. Вестн. АН КазССР, 1961, № 5, стр. 64—73.

Садыков Ж. С. Гидрохимические поиски медно-колчеданных руд в пределах зеленокаменной зоны Западных Мугоджар. Вопросы геологии и меденосности Мугоджар. Алма-Ата, 1963, стр. 193—196.

Салопов В. П., Санданов И. Б. Некоторые результаты применения гидрохимического метода поисков погребенных россыпей по юго-восточному обрамлению Западно-Сибирской низменности. Тр. межвед. совещ. по гидрохим. методу поисков рудных м-ний, 1962, стр. 158—160.

Самсонов Л. П. Использование гидрохимических данных для поисков слепых сульфидных рудных тел. Тр. Казанс. ин-та минер. сырья, вып. 5, 1961, стр. 124—128.

Сатыбалдин К. Ш. О возможности гидрохимических поисков рудных месторождений в условиях Центрального Казахстана. Тр. Казахск. ин-та минер. сырья, вып. 7, 1962, стр. 166—174.

Свешников Г. Б., Шень-Чжао-Ли и Смирнов Ф. Ф. О влиянии годовых изменений климатических условий на характер гидрохимических аномалий на Рудном Алтае. Уч. зап. Ленингр. гос. ун-та, 1962, № 303, стр. 320—332.

Свешников Г. Б. Электрохимическое растворение сульфидных руд и его роль в образовании водных ореолов рассеяния тяжелых металлов. Геол. результаты прикладн. геохим. и геофиз. разд. 1, 1960, стр. 71—77.

Смирнов С. И. К вопросу об основах поисков сульфидных месторождений по гидрохимическим признакам. (На примере Приморской металлогенической провинции). Тр. 2-го совещ. по подземным водам и инженер. геол. Восточ. Сиб., вып. 4, 1961, стр. 126—136.

Соколова В. Г. Гидрохимические методы поисков медно-колчеданных месторождений на Южном Урале. «Геохимия», 1961, № 7, стр. 596—60.

Соколов И. Ю. Полевая полустационарная лаборатория для гидрохимических поисков рудных месторождений. ГХЛ-1 (типа ВСЕГИНГЕО, 1960), «Разведка и охрана недр», 1962, № 4.

Степанов В. М. О некоторых условиях применения гидрохимического метода поисков рудных месторождений. Тр. 2-го совещ. по подземным водам и инженер. геол. Восточ. Сиб., вып. 4, 1961, стр. 144—151.

Степанов В. М. К методике гидрохимических исследований при поисках рудных месторождений в одном из районов Сибири. Тр. межвед. совещ. по гидрохим. методу поисков рудных м-ний, 1962, стр. 73—77.

Суэтин Ю. П. К вопросу о металлоносности природных вод зоны высоких предгорий северного склона Алтайского хребта. Тр. геол. упр. при Сов. Мин. КиргССР сб. 2, 1962, стр. 92—96.

Терещенко С. М. Опыт применения гидрохимического метода поисков медно-колчеданных месторождений на примере работ Учалинской геологической экспедиции. Тр. межвед. совещ. по гидрохим. методу поисков рудных м-ний, 1962, стр. 99—103.

Трофимов Н. Н. О возможности применения гидрохимического метода при поисках полиметаллических месторождений. Тр. МГРИ, вып. 37, 1961, стр. 55—59.

Трофимов Н. Н. Труды Межведомственного совещания по гидрохимическому методу поисков рудных месторождений, 25—29 февр. 1960. Изд-во Томского гос. ун-та, 1962.

Тузова А. Я. Опыт применения гидрохимического метода поисков рудных месторождений в условиях многолетней мерзлоты. Мат-лы по геол. и полезным ископ. Северо-Востока СССР, 1961, вып. 15, стр. 262—267.

Тюрина Н. Г., Каковский И. А. Об особенностях миграции некоторых металлов в земной коре. Изв. высш. уч. завед., сер. цветные металлы, 1962 № 1, стр. 7—14.

Удодов П. А. Результаты и перспективы гидрохимических поисков рудных месторождений Сибири. Мат-лы комиссии по изуч. подземных вод Сибири и Дальнего Востока. Изд-во АН СССР, вып. 1, 1962, стр. 121—125.

Удодов П. А. Некоторые результаты гидрохимических исследований в Сибири. Тр. межвед. совещ. по гидрохим. методу поисков рудных м-ний, 1962, стр. 46—48.

Удодов П. А. Опыт проведения гидрохимических исследований в Забайкалье. Изв. Томск. Политехн. ин-та, т. 121, 1963, стр. 83—89.

Удодов П. А., Онуфриенок И. П. Роль режимных наблюдений при гидрохим. поисках. Изв. Томск. политехн. ин-та, т. 120, 1961, стр. 114—118.

Удодов П. А., Онуфриенок И. П. Опыт применения гидрохимического метода поисков рудных месторождений в зоне острновой многолетней мерзлоты. Тр. 2-го совещ. по подземным водам и инженер. геологии Восточн. Сиб., вып. 4, 1961, стр. 118—125.

Удодов П. А., Рассказов Н. М., Шварцев С. Л. Схема районирования территории Сибири для проведения гидрохимических поисков рудных месторождений. «Геология и геофизика», 1962, № 11.

Федоренко Я. Д. Опыт применения гидрохимических методов для поисков рудных месторождений в Забайкалье. Тр. межвед. совещ. по гидрохим. методу поисков рудных м-ний, 1962, стр. 104—107.

Федоренко Я. Д. Опыт применения гидрохимических методов в общем комплексе поисковых работ в Забайкалье. Мат-лы комиссии по изуч. подземных вод Сибири и Дальнего Востока. Изд-во АН СССР, вып. 1, 1962, стр. 129—131.

Цыцарин Г. В., Тихоцкий К. Г. Некоторые вопросы поисковой гидрохимии. Советская география в период строительства коммунизма. Изд-во МГУ, 1963, стр. 372—379.

Черняев А. М. Оценка гидрохимических условий района для правильной интерпретации аномалий. «Разведка и охрана недр», 1962, № 3.

Черняев А. М., Токмачев Е. И. Некоторые вопросы гидрохимических исследований в районе Гайского месторождения на Южном Урале.

Тр. межвед. совещ. по гидрохим. методу поисков рудных м-ний, 1962, стр. 111—117.

Шварцев С. Л. Опыт применения гидрохимического метода поисков в условиях сплошной многолетней мерзлоты. В кн. «Тр. Межвед. совещ. по гидрохим. методу поисков рудных м-ний», Томск, 1962, стр. 145—149.

Щербаков А. В. Гидрохимические карты, принципы и методы их составления. Тр. лабор. гидрохим. проблем АН СССР, вып. 45, 1962, стр. 27—43.

Jedwab J. Beryllium in river water. Geochim. Cosmoch. Acta, p. 317, 1961.

Keith M. L., Degens E. T. Geochemical indicators of marine and freshwater sediments. Research in Geochemistry, N. Y., pp. 38—61. Bibl., 1959.

Webb J., Toombs J. Geochemical drainage reconnaissance for copper in Northern Rhodesia. Inst. Min. Metall. Trans., vol. 68, pp. 125—44, 1959.

Биогеохимические методы

Вахромеев Г. С. Опыт применения биогеохимического метода поисков на одном из массивов ультраосновных щелочных пород и карбонатитов. Зап. Вост. Сиб. отдел. Всесоюзн. минералог. об-ва, вып. 4, 1962, стр. 196—197.

Веселов А. А. Железо в растениях, как элемент-указатель медно-колчеданного оруденения. Бюлл. научн. техн. информ. (МГИОН СССР), 1962, № 1, стр. 33—36.

Волкова О. Ю., Германов А. И. Новые данные по биогеохимии гипергенной миграции химических элементов. Тр. ин-та геологии рудных м-ний, петрографии, минералогии и геохимии, вып. 99. «Вопросы геохимии», вып. 5, 1963, стр. 85—100.

Грабовская Л. И., Астрахан Е. Д. Биогеохимические и геоботанические исследования при поисках редкометальных месторождений. Гос. геолтехиздат, 1963.

Григорьев А. М. К вопросу возможности применения биохимического метода поисков золота в Бурятии. Мат-лы по геол. и пол. ископ. Бурят. АССР, вып. 8, 1962, стр. 92—99.

Гюльяхмедов А. Н. О биогеохимических провинциях в Азербайджанской ССР. Изв. АзССР, сер. биол. и медиц. наук, 1961, № 5, стр. 97—101.

Ковалевский А. А. Некоторые вопросы теории и практики биогеохимического метода поисков месторождений. «Геология и геофизика», 1963, № 6.

Кожара В. М. Литохимические и биогеохимические поиски в мерзлотных ландшафтах. «Разведка и охрана недр», 1964, № 3, стр. 13—19.

Крамаренко Л. Е. Биохимические процессы в подземных водах и их поисковое значение. Бюлл. Всесоюзн. геол. научн.-исслед. ин-та, 1960, № 2, стр. 104—110.

Крамаренко Л. Е., Тебенькова Р. И., Призренова И. И. Тионовые бактерии редкометальных месторождений Джунгаро-Балхашской металлогенической провинции и их поисковое значение. Мат-лы Всесоюзн. научн.-исслед. геол. ин-та, вып. 46, 1961, стр. 83—91.

Крамаренко Л. Е., Тебенькова Р. И., Призренова И. И. Роль биогенного фактора в формировании ореолов рассеяния молибденового месторождения Шалгия. Информ. сб. ВСЕГЕИ, 1959, № 8, стр. 109—116.

Кузин М. Ф. Опыт применения биогеохимического метода для поисков редкометальных месторождений. «Разведка и охрана недр», 1959, № 11, стр. 16—20.

Литвин С. З., Оsipova О. А., Фролова М. В. Возможности применения геоботанического метода при геологическом картировании и поисках в Ангаро-Илимском р-не. «Разведка и охрана недр», 1963, № 1.

Любофеев В. Н., Балицкий В. С., Черкасов М. И. Опыт применения биогеохимического метода исследования. Тр. по геол. и полезн. ископ. Сев. Кавказа, вып. 10, 1962, стр. 281—287.

Макарова А. И. Биогеохимические исследования на полиметаллическом месторождении. «Геохимия», 1960, № 7, стр. 624—633.

Малюга Д. П. Биогеохимический метод поисков рудных месторождений (Принцип и практика поисков). Изд-во АН СССР, 1963.

Малюга Д. П. Применение биогеохимического метода при поисках и разведке медно-молибденовых руд. «Разведка и охрана недр», 1959, № 1, стр. 19—22.

Малюга Д. П., Надирадзе В. Р., Чаргейшили Я. М. и Макарова А. И. Биогеохимический метод поисков в условиях высокогорной части Западной Грузии. «Геохимия», 1960, № 4.

Малюга Д. П., Малашкина Н. С., Макарова А. И. Биогеохимические исследования в Каджаране, Армянская ССР. «Геохимия», 1959, № 5.

Малюга Д. П. и Моисеенко У. И. Опыт применения биогеохимического метода при поисках урана в условиях пустыни. «Геохимия», 1964, № 4.

Мицкевич Б. Ф. Опыт применения биогеохимического метода поисков на Украине. Бюлл. научн.-техн. информ., 1962, № 1, стр. 31—33.

Несветайлов Н. Г. Опыт составления карты поверхностных рудо-проявлений по ботаническим данным на Рудном Алтае. Вопр. индикационной геоботаники, 1960, стр. 34—45.

Парфентьева Н. С. Применение флорометрической съемки на свинцовом месторождении Центрального Караг-Тау. Докл. Высш. школы, биолог. науки, 1961, № 3, стр. 134—137.

Поликарпочкин В. В., Поликарпочкина Р. Т. Биогеохимические поиски месторождений полезных ископаемых. «Наука», 1964.

Поскотин Д. Л., Любимова М. В. Применение биогеохимических методов при поисках медно-колчеданных месторождений. «Геохимия», 1963, № 6, стр. 603—611.

Соколова А. И., Храмова В. В. Некоторые результаты биогеохимических исследований. Тр. Свердловск. горн. ин-та, вып. 40, 1961, стр. 107—115.

Ткалич С. М. Практическое руководство по биогеохимическому методу поисков рудных месторождений. Госгеолтехиздат, 1959.

Ткалич С. М. Возможность применения биогеохимического метода для расшифровки магнитных аномалий в условиях Ангаро-Илимского железорудного района. Сб. статей по обмену опытом работы. Иркутск, геол. упр., 1959.

Ткалич С. М. Значение растений для поисков месторождений полезных ископаемых. В кн. «Значение биосферы в геолог. процессах», 1962, стр. 94—99.

Botanical prospecting for uranium on the Colorado Plateau. Min. Journ., vol. 255, N, 6525, p. 285, 1960.

Cannon H. L. Botanical prospecting for ore deposits. How plant chemistry is being used to aid the geologist in his search for metals at home and abroad. —Science, vol. 132, No. 3427, pp. 591—8, 1960.

Cannon H. L. The development of botanical methods of prospecting for uranium on the Colorado Plateau. —Geol. Surv. Bull., 1085-A, p. 50, 1960.

Froelich A. J., Kleinhampel F. Botanical prospecting for uranium in the Deer Flat area White Canyon district, San Juan County, Utah. —Geol. Surv. Bull., 1—85-B, pp. 51—84, 1960.

Kleinhampel F. J. and Koteff C. Botanical prospecting for uranium in the Circle Cliffs area Garfield County, Utah. —Geol. Surv. Bull., 1085-C, pp. 85—104, 1960.

Kleinhampel F. J. Botanical prospecting for uranium on South Elk Ridge, San Juan County, Utah. —Geol. Surv. Bull., 1085-C, pp. 105—188, Bibl., 1962.

Miller C. P. Plant soil prospecting for nickel. —Trans. Amer. Inst. Min. Metall., vol. 220, pp. 225—60, Bibl., 32 п., 1961.

Pflanzen helfen Erzlager finden. —Chem. Labour. und Betrieb, Bd. 12, Nr. 1, SS. 14—18, Ref.: РЖГЕО, № 7, 1961.

Shaw W. H. Studies in biogeochemistry. I. A biogeochemical periodic table. II. Discussion and reference. —Geochem. Cosmoch. Acta, vol. 19, N. 3, pp. 196—215, Bibl. 82 п., 1960.

Waggoner H. V. Background data for biogeochemical prospecting in British Columbia. —Trans. Roy. Soc. Canada, Sect. 3, vol. 56, pp. 21—30, Bibl. 5 п., 1962.

Waggoner H. V. Observations on the biogeochemistry of lead in Canada. —Trans. Roy. Soc. Canada, Sect. 4, vol. 54, ill, pp. 11—20, 1960.

МЕТОДЫ АНАЛИТИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ ПРИ ГЕОХИМИЧЕСКИХ ПОИСКАХ

Бродская Н. И., Ключкин В. Я. Полуколичественное хроматографическое определение редкоземельных элементов с целью геохимических поисков. ОНТИ, 1959 (ВИТР. Обмен опытом, вып. 19).

Ворошилов Н. А. К вопросу о методике анализа урана при геохимических поисках. В кн. «Вопросы разведочной геофизики», вып. 2. Госгеолтехиздат, 1962, стр. 87—92.

Иванов Ю. Г. О применении спектрофотометрической съемки для поисков месторождений флюорита. Информ. сб., 1961, № 2.

Курегян Э. А. О применении малых навесок почв при гидрохимических поисках свинца и цинка. «Разведка и охрана недр», 1961, № 7, стр. 19—22.

Лонцих С. В., Недлер В. В. и Райхбаум Я. Д. Спектральный анализ металлометрических проб. Госгеолтехиздат, 1959.

Марголин Л. С. и Никитина Н. А. Повышение чувствительности спектрального анализа на основе химико-термической обработки проб. В кн. «Новое в методике и технике геологоразвед. работ», сб. 2, 1959.

Мацаберидзе П. Г. Разработка метода количественного определения вольфрама в почво-грунтах. Тр. КИМС, № 51, Госгеолтехиздат, 1959.

Миллер А. Д. Применение ускоренного частотнофазового анализа при геохимических поисках. Бюлл. научн.-техн. информ. (МГиОН СССР), 1962, № 1.

Миллер А. Д. Применение некоторых методов ускоренного соосаждения микрэлементов при гидрохимических поисках. Тр. межвед. совещ. по гидрохим. методу поисков рудных месторождений. 1962, стр. 212—214.

Миллер А. Д., Мохов А. А., Турывлев Л. В. Метод определения микроколичества молибдена в наложенном солевом ореоле. «Геохимия», 1961, № 7, стр. 610—615.

Некоторые возможности применения ядерно-физических методов анализа при геохимических поисках рудных месторождений. (Е. И. Зайцев, В. И. Малышев, Ю. П. Салмин и др.). Бюлл. научн.-техн. информ. (МГиОН СССР), 1963, № 3, стр. 75—80.

Пахомова К. С., Высоцкая Т. А. Определение золота при комплексном геохимическом исследовании. Тр. Якутского фил. Сиб. отд. АН СССР, сер. геол., вып. 16, 1963.

Русанов А. К. Спектральный анализ металлометрических проб руд и минералов. В кн. «За технич. прогресс в геол. разв. работах», 1959, стр. 184—190.

Сергеев Е. А., Марголин Л. С. Повышение чувствительности спектрального анализа для геохимических поисков. ОНТИ, 1960.

Степанов П. А., Сергеев Е. А., Лещинская М. С. Методика скоростного полуколичественного спектрального анализа металлометрических проб на литий, бериллий, бор, фтор. Бюлл. научн.-техн. информ. (МГиОН СССР), 1959, № 2.

Степанова П. А. Химические методы анализа минерального сырья, применяемые при геохимических исследованиях. Бюлл. научн.-техн. информ. (МГиОН СССР), 1962, № 10 (44).

Федоренко Я. Д. Определение содержания фтора в металлометрических пробах. «Разведка и охрана недр», 1963, № 11.

Хохлов В. В. О возможности сокращения времени фотографирования спектра при анализе металлометрических проб. Зап. ленинград. горн. ин-та, т. 36, вып. 2, 1959.

Bingley J. Simplified determination of molybdenum in plant material by 4-methyl 1-2 dimercapt to benzene (dithiol). — Journ. Agr. Food Chem., vol. 7, No. 4, pp. 269—70, 1959.

Bradfield E. G. The determination of magnesium in plant material with titan yellow. — Analyst, vol. 85, No. 1014, pp. 666—70, 1960.

Canney F. C., Hawkins D. B. Field application of ion-exchange resins in hydrogeochemical prospecting. — Geol. Surv. Prof. Paper 400-B, pp. 89—90, ill., Bibl. 3 п., 1960.

Chowdbury A. N. Improved rapid determination of nickel in soils and laterites. — Anal. Chem., vol. 32, No. 7, pp. 820—1, Bibl. 11 п., 1960.

Dye W. B., oths. Fluorometric determination of selenium in plants and animals with 3,3-diaminobenzidine. — Anal. Chem., vol. 35, No. 11, pp. 1687—1693, Bibl. 17 п., 1963.

Field test for beryllium. — Min. Equipm., vol. 11, No. 6, p. 41, 1960; Ref.: РЖГЕО, No. 6, B. 516, 1961.

Fujimoto M. Simple determination of micro-amounts of copper (II) in water by concentration with a micro-film of a chelating resin. — Bull. Chem. Soc., Japan, vol. 34, No. 10, pp. 1537—9, 1961. Ref.: Analyst. Abstr., vol. 9, No. 5, 2106, 1962.

Garrido M. L. Determination of sulphur in plant material. — Analyst, vol. 89, No. 1054, pp. 61—66, 1964.

Gilbert M. A. Field and laboratory methods used by the Geological Survey of Canada in geochemical surveys. N. 1. Laboratory methods for determining copper, zinc and lead. — Geol. Surv. Canada Paper 59—63, 21 п., 1959.

Grimbert A., Bertollett P. Revue des techniques analytiques utilisées dans la prospection hydrogeochimique de l'uranium. — Chr. Min. d'Outre-Mer et Rech. Min., No. 272, pp. 43—9, 1959.

Hawkes H. E. Dithizone field tests. — Econ. Geol., vol. 58, No. 4, pp. 579—86, Bibl. 4 п., 1963.

Hill V. G., Ellington A. C. Modified field method for determination of nickel in the presence of copper. — Econ. Geol., vol. 56, No. 5, pp. 982—5, 1962.

Holman R. H. Field and laboratory methods used by the Geological Survey of Canada in geochemical surveys. N. 2. A method for determining readily-soluble copper in soil and alluvium. — Geol. Surv. Canada, Paper 63—7, Bibl. 6 п., 1963.

Huff L. C., oths. A comparison of analytical methods used in geochemical prospecting for copper. — Econ. Geol., vol. 56, No. 5, pp. 855—72, 1961.

Hunt E. C., oths. Field determination of beryllium in soils for geochemical prospecting. — Bull. Inst. Min. Metall., No. 641, 1960. Trans., vol. 69, No. 7, pp. 361—9, 1959—60.

Jardine M. A. Field and laboratory methods used by the Geological Survey of Canada in geochemical surveys No. 4. A laboratory method for determining antimony in soils and rocks. — Geol. Surv. Canada Paper 63—29, 11 п., 1963.

Jones G. B., Watkinson J. H. Spectrophotometric determination of vanadium in plant materials. — Analyst. Chem., vol. 31, No. 8, pp. 1344—47, Bibl. 9 п., 1959.

Kauranne L. R., oths. Heavy metal analysis of humus in prospecting. — Bull. Commis. Geol. Finlande, No. 196, pp. 455—72, ill., 1961.

Lynch J. J. Field and laboratory methods used by the Geological Survey of Canada in geochemical surveys III. Determination of As. — Geol. Surv. Canada Paper 63—8, p. 12, 1963.

Menzel R. G., Jackson M. L. Determination of copper and zinc in soils or plants. — Analyst. Chem., vol. 23, No. 12, pp. 1861—3, 1963.

Merrill J. G., oths. Methods for separation and determination of beryllium in sediments and natural waters. — Analyst. Chem., vol. 32, No. 11, pp. 1420—1426, Bibl. 3 п., 1960.

Patten L. E. Geochemical field method for beryllium prospecting. — Geol. Surv. Prof. Paper 450-G, pp. 103—4, 1962.

Wambecke L. Geochemical prospecting and appraisal of niobium bearing carbonatites by X-ray methods. — Econ. Geol., vol. 55, 732—58, 1960. Ref.: Chem. Abstr., No. 6, p. 5252-a, 1961.

Ward H. W., Lakin F. C. Analytical methods used in geochemical exploration by the U. S. Geol. Survey. — Geol. Surv. Bull., 1152, pp. 1—94, 1963.

Wilson A. D. The sampling of silicate rock powders for chemical analysis. — Analyst, vol. 89, N 1054, pp. 18—30, 1964.

Goodman R. E. Photofield prospecting. — Photogramm Eng., vol. 26, No. 1, pp. 100—105. Ref.: РЖГЕО, No. 11, 24449, 1960.

Hawkins D. B., oths. Plastic standards for geochemical prospecting. — Econ. Geol., vol. 54, No. 4, pp. 738—44, Bibl., 1959.

Schleider G. A. A new instrument in use, at the Oklahoma Geological Survey geochemistry laboratory. — Oklahoma Geol. Notes, vol. 21, No. 2, pp. 51—2, 1961. Ref.: РЖГЕО, No. 8, B. 511, 1962.

Smith A. Y., Washington R. A. A mobile chemical laboratory for trace-elements analysis. — Geol. Surv. Canada Paper 62—21, 10 p., 9 ill., Bibl. 5 п., 1962.

Stanton R. E. Application of Auto-analyser to the determination of Zn in soils and sediments. — Analyst, vol. 88, No. 1049, pp. 608—13, 1963.

СОДЕРЖАНИЕ	
Предисловие	3
Раздел I. МЕТОДЫ ГЕОХИМИЧЕСКИХ ПОИСКОВ	5
Григорян С. В. Исследования в области прикладной геохимии в 1962—1963 гг. (краткий обзор опубликованных работ)	7
Беус А. А. Принципы геохимической прогнозной оценки потенциальной рудоносности магматических комплексов	21
Янишевский Е. М. Поиски рудных месторождений по эндогенным (первичным) геохимическим ореолам (краткие рекомендации)	65
Григорян С. В. Об изменении с глубиной характера корреляционных связей содержаний элементов в эндогенных ореолах	77
Тихонова Н. В., Шрамко И. А. Опыт разработки гидрохимического метода поисков месторождений редких элементов	86
Канищев А. Д. О связи гидрохимических аномалий берилля с проявлениями эндогенной бериллиевой минерализации (Сибирь)	94
Переводы.	
Варрен Г., Делаволт Р. Медь, легко извлекаемая из изверженных пород, как критерий при поисках	96
Дебнам А. Н., Вебб Ж. С. Геохимические аномалии в почве и речных отложениях, связанные с бериллоносными пегматитами, в Родезии и Уганде	101
Хафф Л. К. Геохимическая аномалия вокруг меднорудного месторождения Джером в Аризоне	111
Хоукс Х., Сэлмон М. Микроэлементы в органической почве, как признак наличия медной руды	115
Раздел II. МЕТОДЫ АНАЛИТИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ ПРИ ГЕОХИМИЧЕСКИХ ПОИСКАХ	119
Павлова Н. Н. Определение малых содержаний тантала	121
Душина Т. К. Спектрофотометрическое определение бериллия с бериллоном II в горных породах	125
Шемякина М. А. Определение фтора по ослаблению окраски комплекса тория с арсеназо	128
Пукарев С. Ю. Полуколичественный спектральный анализ геохимических проб с повышенной чувствительностью определения методом просыпки с применением сильноточной трехфазной дуги и методом испарения из канала угольного электрода с применением больших токов	132
Ильчева В. В. Количественное спектральное определение висмута в силикатных породах	140
Перфильева Т. М. Методика количественного спектрального определения меди	141
Тимофеева Н. Т. Методика количественного спектрального определения никеля и ванадия в граните	143
Переводы и рефераты	
Норт А. А. Геохимические полевые методы определения вольфрама и молибдена в почвах	144
Жедваб Ж. Применение устойчивых растворов дитиола для определения вольфрама при геохимических исследованиях	152
Шолл В. Химическое определение молибдена в грунтах, растениях и горных породах с помощью дитиола	153
Вард Ф. Н. и Маранзино А. П. Полевое определение микрограммовых количеств ниobia в породах	154
Варрен Г. В., Делаволт И., Айриш Р. Усовершенствованное полевое определение тяжелых металлов в воде с помощью дитизона	157
Хант Е. С. и др. Применение метода бумажной хроматографии при геохимических поисках	159
Раздел III. ТЕХНИКА И ОРГАНИЗАЦИЯ ГЕОХИМИЧЕСКИХ РАБОТ	163
Адер А., Аллан А. Быстрое определение бериллия методом бумажной хроматографии	165
Гриффитс В., Петтен Л. Е. Определение распространения бериллия в горных породах методом контактного отпечатка	166
Стентон Р. Е., Макдональд А. Полевое определение кобальта в почвах и осадочных породах	166
Смит А., Вашингтон Р. Передвижная химическая лаборатория для микроанализа (сокр. перевод)	167

ЛИТЕРАТУРА ПО ГЕОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДАМ ПОИСКОВ

за 1959—1963 гг.

(библиографический указатель)

Общие вопросы геохимических методов поисков (комплексирование геохимических методов, методика изучения геохимических ореолов и т. п.)	170
Методы регионального геохимического прогнозирования	171
Методы поисков по первичным геохимическим ореолам	173
Методы поисков по вторичным ореолам рассеяния	176
Литогеохимические методы	176
Гидрогеохимические методы	179
Биогеохимические методы	187
Методы аналитических исследований при геохимических поисках	189

ВОПРОСЫ ПРИКЛАДНОЙ ГЕОХИМИИ

выпуск I

Редактор издательства Китаенко Л. Г.

Технический редактор Волхонская В. М., Шмакова Т. М.

Корректоры А. Г. Либергаль, Р. А. Лангерман

Сдано в производство 21/VII—65 г.

Подписано к печати 7/II-66 г.

Формат 60×90^{1/16}. Бум. № 2. Печ. л. 12,25 Уч.-изд. л. 13,37

Т-00848 Тираж 3000 экз. Зак. 827/8840-2

Цена 1 р. 05 к.

Индекс 3—4—1

Издательство «Недра». Москва К-12,

Третьяковский проезд, 1/19.

Типография фабрики № 9 ГУГК

Выйдет в свет в 1966 г.

ИВАНОВ В. В.

**ГЕОХИМИЯ РАССЕЯННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ
В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЯХ**

20 л.

Ц. 1 р. 60 к.

В книге представлен большой фактический материал по германию, таллию, кадмию, индию, галлию в гидротермальных месторождениях.

Изложенные в работе результаты исследований отражают роль геологического и количественно-статистического подхода для выявления геохимии и промышленной оценки сырьевой базы рассеянных элементов. На большом фактическом материале показана широкая возможность использования геохимических особенностей редких элементов при решении многих спорных генетических проблем рудообразования.

Книга завершает обширный комплекс специальных исследований по геохимии рассеянных элементов и может служить методическим пособием при изучении геохимии элементов-примесей в рудных месторождениях.

Предварительные заказы на эту книгу принимают местные магазины книготоргов и потребительской кооперации, а также республиканские и областные магазины и отделы «Книга—почтой».

ИЗДАТЕЛЬСТВО «НЕДРА»
