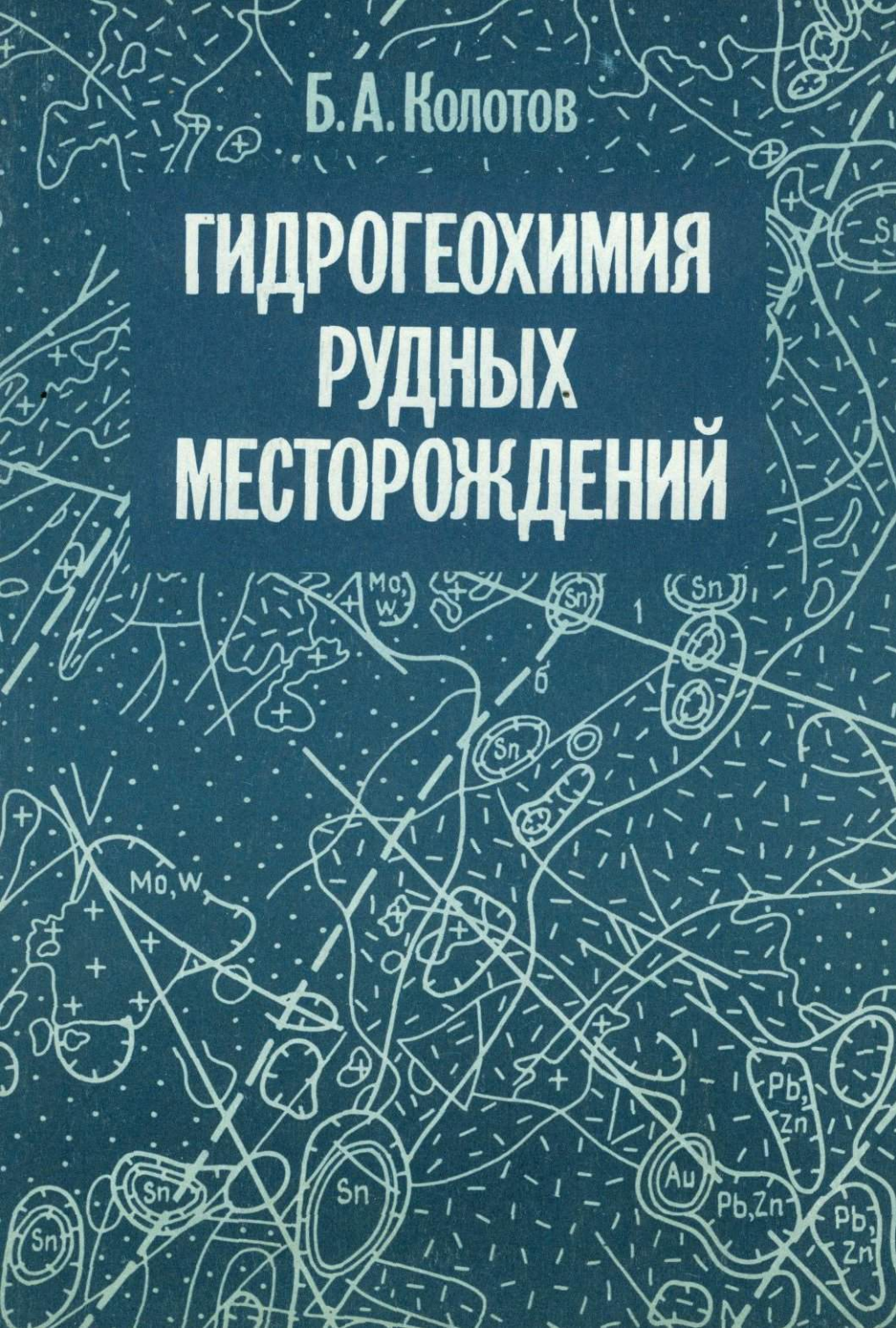


Б. А. Колотов

ГИДРОГЕОХИМИЯ РУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ



Б. А. Колотов

ГИДРОГЕОХИМИЯ
РУДНЫХ
МЕСТОРОЖДЕНИЙ

5379



МОСКВА "НЕДРА" 1992



ББК 26.22
К 60
УДК 556.38:550.4

Организация-спонсор Институт минералогии, геохимии и кристаллохимии редких элементов

Колотов Б.А.

К 60 Гидрогеохимия рудных месторождений. - М.: Недра, 1992. -
192 с.: ил.
ISBN 5-247-02696-9

Обобщены сведения по гидрогеохимии эндогенных рудных месторождений. Рассмотрены условия формирования гидрогеохимических полей рудных месторождений и литологических комплексов в зоне гипергенеза. Уделено значительное внимание условиям миграции химических элементов в гидрогеохимических полях рудных месторождений. Приведены принципы решения прикладных задач на основе гидрогеохимических исследований.

Для специалистов, ведущих гидрогеохимические исследования.

К $\frac{1804030000-268}{043(01)-92}$ 113-92

ББК 26.22

ПЕЧАТНО-ПРОИЗВОДИТЕЛЬНО-ПРАКТИЧЕСКОЕ ИЗДАНИЕ

Колотов Борис Александрович

ГИДРОГЕОХИМИЯ РУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Заведующий редакцией *Е.И. Кит*
Редактор издательства *М.В. Рогачева*
Обложка художника *А.П. Толмачева*
Художественный редактор *В.А. Андросов*
Технический редактор *С.В. Павлова*
Корректоры *С.И. Гринева, И.П. Розанова*
Операторы *Г.Г. Кириллова, Л.В. Фролова*
ИБ № 9184

Подписано в печать с репродуцированного оригинал-макета 30.03.92
Формат 60×88 $\frac{1}{16}$. Бумага офсетная № 2. Гарнитура "Пресс-роман".
Печать офсетная. Усл.-печ.л. 11,76. Усл.кр.-отг. 12,14. Уч.-изд.л. 12,32.
Тираж 1500 экз. Зак № 1892-4204/1.
Набор выполнен на компьютерной технике.

Издательство "Недра".

125047 Москва, Тверская застава, 3.

Московская типография № 9 НПО "Всесоюзная книжная палата"
Министерство печати и информации Российской Федерации.
109033 Москва, Волочаевская ул., 40

ISBN 5-247-02696-9

© Б.А. Колотов, 1992

ВВЕДЕНИЕ

При исследовании гидрогеохимических полей природных объектов и проведении их сравнительного геохимического анализа стратегической посылкой нами принято понятие о многомерности гидрогеохимического поля, т.е. широкой представительности в нем очень многих компонентов, непрерывно меняющих свои концентрации в зависимости от геохимической обстановки, создаваемой в разных частях гидрогеохимического поля.

Для определения параметров гидрогеохимических полей природных объектов использовались четыре основных пути: 1) натурное опробование природных вод; 2) экспериментальные работы по воспроизведению гидрогеохимических обстановок, выяснению состояний элементов, растворимости минералов и т.д.; 3) расчетные методы, включающие программы физико-химического моделирования и определения различного рода численных характеристик гидрогеохимических полей (информационных оценок компонентов-индикаторов, статистических оценок концентраций компонентов, мультипликативных оценок комплексов и т.д.); 4) обобщение библиографических данных.

Таким образом, облик гидрогеохимического поля воспроизводился по следующим группам характеристик:

комплексу химических компонентов, формирующих многомерное гидрогеохимическое поле, и их парагенетическим группам;

концентрациям химических компонентов (либо математическим преобразованиям концентраций) и закономерностям распределения этих концентраций в пределах поля и во времени;

геохимическим средам, формирующимся в пределах поля, и формам существования химических элементов в многомерном гидрогеохимическом поле.

Для сравнительного анализа гидрогеохимических полей различных природных объектов использованы результаты по многим тысячам водопунктов, опробованных практически по единой методике. Анализу предшествовало обобщение собственных исследований автора по более чем 150 природным объектам, включающим эндогенные месторождения различных типов, локальные интрузивные тела и поля эффузивных толщ, палеовулканические структуры, поля гидротермально измененных пород, различные "стерильные" литологические толщи без признаков оруденения и гидротермальных изменений и т.д.

Расчеты по физико-химическому моделированию выполнены на ЭЦВМ М-22 по программам семейства MIF, предложенным Г.А. Соломиным. Статистические параметры выбранных совокупностей получены, а корреляционный, факторный и другие виды их анализа проведены с помощью ЭЦВМ Минск-22 и М-22 в вычислительном центре ВСЕГИНГЕО, а также на ЭЦВМ БЭМС-4 в вычислительном центре МГУ.

Ясно, что начальный, фоновый состав воды, воздействующей на объект, влияет на формирование гидрогеохимического поля, как и факторы, связанные с различного рода зональностями (в особенности климатической и гидродинамической). Поэтому взяты за основу и сравниваются прежде всего объекты с развитыми пресными водами зоны гипергенеза в горноскладчатых регионах, где наиболее рельефно можно проследить основные закономерности формирования гидрогеохимических полей в зависимости от химического состава геологических тел.

Специальные разл^г ты посвящены природным условиям формирования гидрогеохимических полей, связанным прежде всего с различного рода зональностями, а также условиям миграции элементов в водных средах, создаваемых различными типами оруденения (диапазоны рН, окислительно-восстановительного потенциала, концентраций характерных лигандов-комплексообразователей).

Сравнительный анализ гидрогеохимических полей проводится последовательно от гидрогеохимических полей безрудных геологических тел в ряду от наиболее "стерильных" песчано-сланцевых толщ и наиболее равновесных по отношению к гипергенным условиям ко все более неравновесным к этим условиям вулканогенным комплексам, интрузивным телам различного состава, а затем ко все более насыщенным рудными компонентами гидротермально измененным породам, еще безрудным (в экономическом смысле), но уже тесно связанным с рудоносными структурами. И наконец, на основе всего фактического материала и литературных данных даются характеристики гидрогеохимических полей эндогенных рудных месторождений.

Приводимый ниже обзор гидрогеохимических полей рудных месторождений и безрудных объектов различных типов, условия формирования этих полей, а также условия водной миграции элементов в пределах гидрогеохимических полей позволяют создать рациональную методику гидрогеохимических поисков рудных месторождений на основе системного анализа и идей теории информации.

Автор исходит из того, что гидрогеохимический поисковый признак как носитель информации имеет вероятностный, а не детерминированный характер в силу того, что его появление зависит от большого количества факторов, в том числе и не связанных с генезисом оруденения. Рациональное вычленение полезной, т.е. "рудной", информации и есть главная задача создания методики гидрогеохимических поисков рудных месторождений, что и сделано на основе информации.

ГИДРОГЕОХИМИЧЕСКИЕ ПОЛЯ ЭНДОГЕННЫХ РУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ И ВМЕЩАЮЩИХ ПОРОД В ЗОНЕ ГИПЕРГЕНЕЗА

Геохимическое описание начнем сравнительным анализом гидрохимических полей объектов как рудной, так и нерудной природы, поскольку гидрогеохимия объекта отдельного типа имеет решающее значение (как и гидрогеохимия отдельного элемента) для создания теории гидрогеохимического метода. Основой разработки гидрогеохимического метода поисков всегда служило понятие об ореоле рассеяния элементов в водах рудных месторождений, прежде всего рассеяние рудных элементов как наиболее информативных поисковых гидрогеохимических признаков. Большинство исследователей ограничивалось изучением группы (иногда весьма узкой) рудных элементов. Последующая практика показала, что при разрушении месторождений происходит перераспределение многих элементов, так или иначе относящихся к рудному месторождению или к объектам, с которыми рудные тела тесно связаны генетически (интрузивы, субвулканы, поля гидротермально измененных пород и т.д.). Поскольку другие элементы существенно дополняют информацию (например, калий - для золотосеребряных месторождений, элементы-гидролизаты - для месторождений, связанных с магматическими телами), возникла необходимость изучения в водах всех, по возможности, компонентов или хотя бы широкого их круга. А кроме того, их взаимоотношений между собой, сред миграции, создаваемых выветриванием объекта, состояний элементов. Поэтому автор считает целесообразным перейти к более широкому пониманию рассеяния объекта, а именно к понятию гидрогеохимического поля, оставив понятие ореола рассеяния для отдельного компонента.

**ГИДРОГЕОХИМИЧЕСКОЕ ПОЛЕ ПРИРОДНОГО ОБЪЕКТА И ОСНОВНАЯ
КОНЦЕПЦИЯ ПОСТРОЕНИЯ МЕТОДИКИ ЕГО КАРТИРОВАНИЯ**

ГИДРОГЕОХИМИЧЕСКОЕ ПОЛЕ

Любое геологическое образование, обладающее градиентом концентрации по отношению к вмещающей его среде, формирует поле рассеяния своих материальных частиц. Такое поле рассеяния можно назвать геохимическим, и определяется оно как разновидность геологических полей, где в качестве признаков рассматриваются показатели химического состава исследуемого объекта.

Рассеяние вещества геологического объекта происходит во

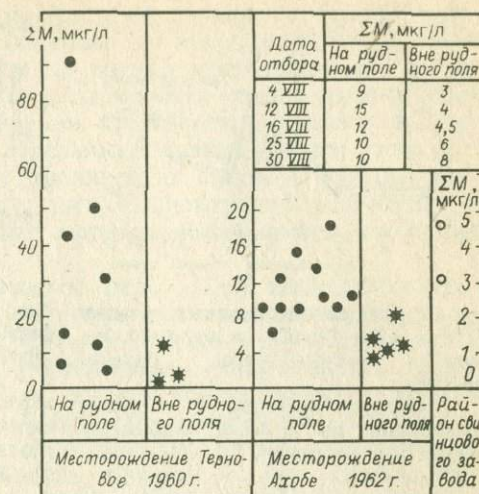
всех геосферах, причем формирующиеся геохимические поля взаимодействуют между собой.

Наиболее ярко геохимические поля проявляются для геологических объектов, обладающих значительными градиентами концентраций по отношению к окружающей их среде. Таким объектами являются прежде всего рудные месторождения. Средние характеристики концентраций элементов в различных геосферах наиболее полно изученного в этом отношении геохимического поля одного из оловорудных месторождений на Дальнем Востоке (в пределах и за пределами поля рассеяния) приведены в табл. 1.

Как видим из таблицы, геохимическое поле охватывает субстрат каждой из геосфер, что имеет не только теоретическое, но и большое прикладное значение (возможность разработки новых методов геохимических поисков, литомониторинг и т.д.).

Данные опробования дождя в пределах и за пределами рудных объектов приведены на рис. 1. Налицо накопление довольно значительных концентраций тяжелых металлов (прежде всего цинка) в атмосферных осадках, а следовательно, и в атмосфере над рудой. Этот факт подтверждается также аномальными содержаниями тяжелых металлов в снегу над рудными телами (рис. 2); золото и цинк формируют повышенные концентрации в ледяных фирновых телах, находящихся в пределах золоторудных месторождений (рис. 3); рудные элементы накапливаются не только в тканях растений в пределах рудных полей, но и на поверхности их листьев (рис. 4) в результате транспирации растворов (на поверхности живых намного больше, нежели на поверхности сухих) [14]. Организмы, которые образуют ареалы на рудных объектах, неизбежно увеличивают концентрации рудных

Рис. 1. Содержание тяжелых металлов ($\Sigma M = \Sigma Zn, Cu, Pb$) в дождях на сульфидных месторождениях



элементов в своих тканях вследствие взаимодействия геохимических полей (см. табл. 1). Что касается накопления элементов в рыхлых отложениях и водах, соприкасающихся с рудными телами, то этому посвящено огромное число теоретических и прикладных работ.

Таким образом, месторождения - весьма яркий объект, демонстрирующий ореолы и потоки рассеяния элементов, проникающие в любую точку пространства земного субстрата. Здесь среди общеизвестных проявлений рассеяния отметим поток ме-

Концентрации элементов в различных геосферах геохимического

Литосфера		Гидросфера		
Рыхлые отложения (ореол рассеяния), %	Рыхлые отложения (поток рассеяния), %	Подземные воды в рудном теле, мкг/л	Подземные воды, мкг/л	Поверхностные воды, мкг/л
Zn	-	100-300	11-93 Н.о.	Следы-35 Н.о.
Pb	0,01-0,07 0,001	5-10	1-5 <0,5	1-5 <0,5
Sn	0,001-0,01 0,0001	10	0,5-10 <0,5	0,5-1 <0,5
Co	-	-	-	-

Примечания. В числителе - анализируемые элементы в преде-

Таблица 1
поля одного из оловорудных месторождений на Дальнем Востоке

Биосфера			Атмосфера (косвенно)	
Организмы (зола мышей), %	Растения (зола листьев березы), %	Поверхность листьев (клен - водн. вытяжка), усл.ед.	Дождь, мкг/л	Снег, мкг/л
0,01-0,1	0,01	5-21	4,5-18,0	1-3
0,003-0,01	Н.о.	Н.о.	Н.о.	Н.о.
0,01-0,1	0,01	-	-	-
0,001-0,003	Следы-0,001	-	-	-
0,001-0,1	0,001	-	-	-
Н.о.-0,001	Н.о.	-	-	-
Н.о.-0,007	-	-	-	-
Н.о.-0,001	-	-	-	-

лах поля, в знаменателе - за его пределами. Н.о. - элемент не обнаружен.



Рис. 2. Содержание тяжелых металлов ($\Sigma M = \Sigma Zn, Pb, Cu$) в снеге (оловорудное месторождение, Дальний Восток):

1 - тяжелые металлы; 2 - среднее содержание по пробам, отобранным близко друг от друга

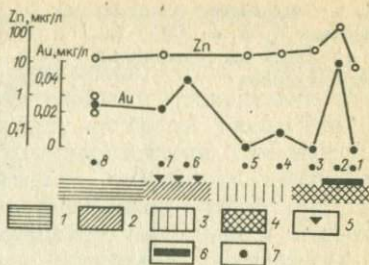


Рис. 3. Содержания золота и цинка в фирновых останках в пределах золото-серебряного месторождения:

1 - пропилиты; 2 - гидрослюдистые породы; 3 - вторичные кварциты; 4 - адуляр-гидрослюдистые породы; 5 - убогое золотосеребряное оруденение; 6 - рудное тело; 7 - номера проб

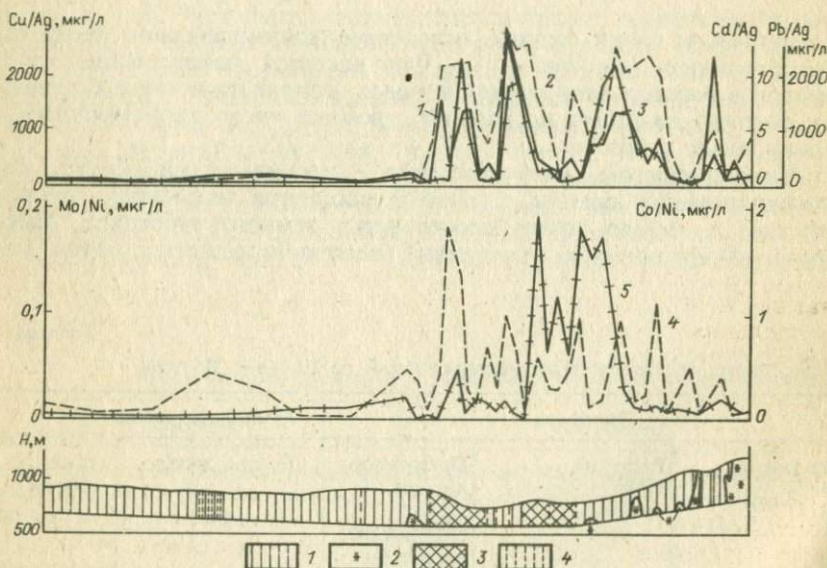


Рис. 4. Поведение металлов в слабокислых вытяжках из листьев акации по профилю через рудные тела месторождения Чесмарь (Рудный Алтай):

1 - Cd/Ag ; 2 - Pb/Ag ; 3 - Cu/Ag ; 4 - Mo/Ni ; 5 - Cr/Ni ; 1 - безрудные толщи; 2 - дайки андезитов; 3 - участки оруденения; 4 - перспективный участок

таллов, идущий от литосферы (ее зоны аэрации и более глубоких горизонтов) и выбрасываемый в атмосферу посредством растительности. Это касается не только месторождений, а вообще всех литологических комплексов. Этот поток должен учитываться в балансовом уравнении круговорота металлов в приповерхностной зоне Земли отдельным членом. Вклад этого потока особенно велик в зоне тропических лесов. Очевидно также, что присутствие повышенных концентраций элементов в живых организмах в районах месторождений имеет серьезные геологические последствия.

Таким образом, геохимическое поле - это поле концентраций, формирующееся под влиянием геологического объекта и охватывающее все геосферы. Формирующееся в природных водах поле рассеяния химических компонентов можно считать гидрогеохимическим полем, понимая его как составную часть общего геохимического поля. В.В. Штильмарк определил гидрогеохимическое поле как геологический комплекс пород, для которого является типичной возможность течения в нем однородного гидрогеохимического процесса, могущего привести и приводящего к образованию вод близкой, но не всегда однотипной минерализации. Как видим, В.В. Штильмарк хорошо представлял себе, что формирование гидрогеохимического поля происходит в системе вода - порода, исследуемой в настоящее время весьма интенсивно.

Наиболее общее понятие гидрогеохимического поля дал Н.А. Огильви, определив его как фактически наблюдаемое распределение вещества в подземных водах. В настоящее время весьма интенсивно использует понятие гидрогеохимического поля в своих работах по формированию солености подземных вод С.И. Смирнов. Основываясь на определении Н.А. Огильви, он также понимает гидрогеохимическое поле как наблюдаемое распределение в подземных водах i -го компонента химического состава подземных вод, причем C_i - концентрация i -го компонента в декартовой системе координат: $C_i = f(x, y, z, \tau)$, где τ - время.

Как следует из изложенного выше, нас интересует прежде всего гидрогеохимическое поле, которое образуется при рассеянии вещества определенного природного объекта (руд и вмещающих их пород) в природных водах, поэтому, взяв за основу наиболее общее определение гидрогеохимического поля в понимании Н.А. Огильви и С.И. Смирнова, мы приняли следующее более конкретное определение гидрогеохимического поля, исходя из целей работы: гидрогеохимическое поле - это область распределения концентраций химических компонентов в гидросфере, возникающая при взаимном влиянии природного объекта и природных геосфер.

С точки зрения процесса рассеяния, гидрогеохимическое поле месторождения - это совокупность водных ореолов и потоков рассеяния элементов руд и геохимических формаций, генетически связанных с оруденением.

Анализ распределений концентраций компонентов в гидрогеохимическом поле и основная концепция построения методики гидрогеохимических поисков рудных месторождений

Зная достаточно полные характеристики гидрогеохимических полей рудных и нерудных природных объектов, можно вести поиски, пользуясь методом аналогий, в частности, высоковероятностными в системе вода - порода (руда), а в пределе - детерминированными решениями распределений компонентов в гидрогеохимическом поле в зависимости от характеристик и локализации объекта. Этот последний вариант, как наиболее исчерпывающий, привлекал внимание многих исследователей при решении прямых (распространение ореола от источника с известными характеристиками - например, задачи охраны среды) и обратных (получение характеристик источника и расстояний до него по параметрам рассеяния) задач. Эти решения не учитывали реакций с окружающей средой. Нас прежде всего интересуют таковые на природных объектах.

С.И. Смирновым предприняты многочисленные попытки математического подхода к описанию формирования гидрогеохимических полей для различных физических моделей, соответствующих, прежде всего, условиям артезианских бассейнов [29].

Эти попытки исходят из рассмотрения уравнения конвективно-диффузионного массопереноса в подземных водах с учетом краевых условий, свойственных реальным бассейнам подземных вод:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \text{div}(C_i v) = \text{div}(D_i^* \text{grad} C_i + K_i^I + K_i^{II}),$$

где C_i - концентрация i -го вещества в момент времени t ; v - истинная скорость движения подземных вод; D_i^* - коэффициент конвективной диффузии i -го вещества в водной фазе пористых сред; K_i^I - локальное производство i -го вещества вследствие химических реакций в водной фазе; K_i^{II} - локальное производство i -го вещества вследствие массообмена в системе вода - порода; div - дивергенция;

$$D_i^* = D_i + \alpha v^\beta,$$

здесь D_i - коэффициент концентрационной диффузии i -го вещества в неподвижной водной фазе; α и β - параметры, характеризующие геометрию порового пространства (размер частиц, их форму и т.д.). При $v = 0$ распределение i -го вещества происходит только по механизму концентрационной диффузии.

Из основного уравнения конвективно-диффузионного массопереноса следует, что распределение концентраций i -го вещества определяется, во-первых, суммарным воздействием конвективного и молекулярно-диффузионного переноса и, во-

вторых, его химическим взаимодействием с другими распространенными веществами и водовмещающими породами.

В общем виде, поскольку трудно учесть вклад каждого члена в результат распределения вещества, это уравнение практически неразрешимо. Однако в случае ряда допущений может быть получено решение для конкретных природных объектов. Так, в работе [29] показано, что в реальных объектах можно не учитывать процессы термо- и бародиффузии. Введено понятие вполне консервативного компонента подземных вод, т.е. растворенного вещества, реакции которого с окружающей средой можно не учитывать. И, наконец, было принято D_i не зависящим от пространственных координат, времени и концентрации в связи с региональным характером рассмотрения.

Решения С.И. Смирнова позволили сделать ряд фундаментальных выводов относительно формирования гидрогеохимических полей региональных природных объектов, прежде всего артезианских бассейнов.

Ряд более локальных упрощенных схем и частных решений рассмотрен в некоторых работах на основе уравнений фильтрационной диффузии, но нас прежде всего интересуют решения на природных объектах. В частности, решения для схемы одномерного фильтрационного потока, когда вещество поступает лишь в части его расхода (наиболее часто встречающийся случай распределения концентраций для природных объектов), получены С.П. Албулом, В.А. Баумом, Д. Бруком и Р.Стритом, А. Огатов и др.

Наряду со сложными решениями по уравнениям фильтрационно-диффузионного рассеяния, В.А. Грабовниковым для конкретных природных объектов в случае формирования стационарного ореола рассеяния консервативного компонента предложено применять простейшие балансовые расчеты по схеме

$$C_{op}Q = C_pq,$$

где C_p и q - соответственно концентрация вещества и расход потока, поступающего от источника вещества; C_{op} и Q - соответственно конечная концентрация вещества в результате смешения и суммарный расход перемешивающихся потоков.

Приведенный В.А. Грабовниковым расчет среднего содержания рассеивающегося в водах урана на участке хвостохранилища отходов гидromеталлургического производства дал хорошую сходимость расчетной и наблюдаемой концентраций.

Из предыдущего балансового уравнения в случае постоянных гидрогеологических параметров водовмещающих пород и напорного градиента можно получить следующие соотношения:

$$C_{op}F = C_p f \text{ и } C_{op}B^2 = C_p b^2,$$

где F и f - площади сечения; B и b - поперечные линейные размеры соответственно суммарного потока и потока вещества.

Большой интерес в плане формирования гидрогеохимического

поля представляют результаты экспериментальных лабораторных исследований трехмерного рассеяния вещества в одномерном фильтрационном потоке, выполненные В.Г. Самсоновым, В.З. Рубейкиным и др. Эксперименты проводились в фильтрационном лотке, где в качестве растворенного компонента подавался хлор - один из наиболее консервативных элементов подземных вод.

В процессе проведения экспериментов было установлено, что по прошествии времени от начала опыта содержание хлора в точках наблюдения достигает постоянной величины по всему полю рассеяния и в дальнейшем не меняется. Время достижения стабильных концентраций хлора пропорционально расстоянию между пунктами отбора пробы и его источником, а величина стабильных содержаний хлора обратно пропорциональна этому расстоянию.

Поле рассеяния симметрично относительно продольной оси, т.е. в поперечном сечении концентрации описываются кривой нормального распределения, что вытекает также из решений Д. Брука и Р. Стрита [31].

Чрезвычайно важно следующее наблюдение. По продольной оси ореола рассеяния выделяются две области: первая - область постоянных концентраций хлора, вторая - область закономерного убывания концентрации, *в пределах которой убывания концентраций прямолинейны относительно расстояния по координате x . Обе области обладают разными свойствами, о чем мы подробнее скажем ниже.

Не вдаваясь в детали анализа известных детерминированных решений, прокомментируем два основных вывода, важных для практики гидрогеохимического картирования, к которым мы пришли в результате этого анализа.

1. На данном этапе и в предвидимом будущем трудно ожидать детерминированных решений распределения компонентов для гидрогеохимических полей, формирующихся на локальных природных объектах, которые можно было бы широко применить в практике поисков рудных месторождений гидрогеохимическим методом, за исключением редко встречающихся ситуаций на конкретных хорошо изученных во времени и пространстве природных объектах.

2. Из теоретических решений и экспериментальных работ следует, что в гидрогеохимическом поле рудного месторождения выделяются две качественно различные зоны: первая - область постоянных концентраций компонента, вторая - область закономерного убывания его концентраций. Это наблюдение имеет большое значение для практики гидрогеохимических поисков.

Первый вывод обосновывается следующим образом.

1. Все конкретные решения основаны на том, что гидрогеохимическое поле формируется компонентом, растворенным в воде и не вступающим в дальнейшие реакции с другими растворенными компонентами и вмещающими породами (вполне консервативный компонент, по С.И. Смирнову). Когда С.И. Смирнов говорит о

формировании солености подземных вод седиментационных бассейнов, то он конкретно предполагает, во-первых, что все подземные воды с минерализацией более 5 г/л - хлоридные, причем в огромном большинстве случаев хлоридные натриевые, поэтому проблему формирования солености рассолов и соленых вод можно свести к истории в них хлористого натрия, во-вторых, хлор условно можно считать вполне консервативным компонентом, пренебрегая весьма слабой его реакционной способностью, например, при сорбции его породами или при химических реакциях.

Наоборот, микроэлементы в природных водах, которые в основном и используются в качестве поисковых гидрогеохимических признаков (ГП), отнюдь не являются вполне консервативными компонентами. Они, как правило, чрезвычайно активно вступают в различного рода реакции в системе вода - порода, формируют различные комплексные соединения на пути движения, и трансформируются эти формы их существования в водах в зависимости от часто изменяющейся среды миграции, причем разные комплексы одного элемента отличаются по своему поведению в природных водах.

К тому же изученность геохимии многих из них в подземных водах оставляет желать лучшего. Это, однако, не исключает возможность обнаружить, что в конкретных стабильных геохимических условиях та или иная форма существования элемента ведет себя как вполне консервативный компонент и построить на этом то или иное практическое решение (например, на основе балансовых отношений, решений для стационарного поля и т.д.).

2. Все решения оперируют таким основным параметром, как D_{eff} (коэффициент фильтрационной диффузии). С учетом молекулярной диффузии $D_{eff} = D + D_k$, т.е. складывается из коэффициентов молекулярной D и конвективной D_k диффузии. При экспериментальном изучении D_{eff} определяется как совместный эффект обоих механизмов, как в продольном D_{effu} , так и в поперечном D_{effr} направлении. При этом более всего интересующий нас коэффициент $D_{effu} = D\alpha\bar{v}^\beta$, где α и β характеризуют геометрию порового пространства, а \bar{v} - средняя скорость фильтрации [29].

По экспериментальным данным величина D_{effu} варьирует в пределах от $2,5 \cdot 10^{-5}$ до $6 \text{ см}^2/\text{с}$ и практически прямолинейно зависит от скорости фильтрации в логарифмических координатах. Эксперименты проводились на средах из песка, гравия и сфероидальных зерен из различных материалов. При неустановившейся фильтрации величина D_{eff} может быть вычислена по уравнению $D_{effu} = \alpha\bar{v}^\beta$, где \bar{v} - усредненная скорость фильтрации.

Таким образом, определение коэффициента продольной диффузии в первую очередь связано со скоростью фильтрации, весьма интенсивно варьирующей в природных средах, с учетом

типов вод на одном объекте (трещинные, трещинно-жильные, аллювиальные и т.д.) в пределах 2-3 порядков.

В реальных объектах зоны гипергенеза наиболее интенсивное влияние на коэффициент фильтрационной диффузии оказывают неоднородности, связанные с литологической изменчивостью пористых сред и неоднородностью, определяемой тектоническим фактором.

Кроме того, по-видимому, значительные вариации определения коэффициента конвективной диффузии связаны с техникой эксперимента, на что указывают в своих работах С.И. Смирнов, В.А. Грабовников и Б.Г. Самсонов.

3. Некоторые авторы подчеркивают зависимость формирования ореолов рассеяния растворенных компонентов от формы источника, формирующего ореол, и его размера. В частности, А. Огата рассматривает свою модель для источника с круговым сечением; С.П. Албул приводит решения нескольких моделей источников разной формы с заданными линейными параметрами.

Следовательно, вид решения обусловлен конфигурацией источника. Известно, насколько разнообразны рудные тела: жилы, массивные тела, столбы, штокверки, пластовые тела и т.д. Более того, для месторождений следует исходить не только и не столько из формы тела, сколько из конфигурации *реагирующей поверхности*, причем поверхности, неравномерно реагирующей. Это особенно характерно для зоны гипергенеза сульфидных месторождений, когда мощность зоны окисления сульфидных тел сильно варьирует в зависимости от разнообразных причин (расположения зеркала грунтовых вод, тектонических условий и т.д.), создавая чрезвычайно сложную конфигурацию реагирующей поверхности, учесть которую в расчетах пока не представляется возможным. Тем более, что, приступая к поискам, мы лишь весьма приблизительно можем представить себе возможную форму рудного тела, исходя из ожидаемого типа месторождения.

4. Важной причиной, существенным образом ограничивающей возможности применения разработанных моделей и их детерминированных решений по формированию гидрогеохимических полей для целей поисков рудных месторождений, является тот факт, что все эти решения относятся к типу прямых задач. Другими словами, имеется источник возбуждения с известными характеристиками, формирующий диффузионное поле в водной среде, параметры которого следует определить. Задачи же, определяющие характеристики источника рассеяния по изученным параметрам поля рассеяния, относятся к типу обратных задач. Известно, что подход к обратным задачам часто отличается от такового к прямым. Прежде всего это относится к точности решений. Например, как мы уже видели, коэффициент диффузии для разных сред отличается порядками величин, тогда как параметры источника возбуждения (его измерения в пространстве или расстояние, на которое распределяется диффузия по координате x) различаются чаще всего величинами до одного

порядка. Следовательно, ошибки определения величины продольного рассеяния или линейных размеров самого источника слишком велика при ошибочном выборе коэффициента диффузии, практика установления которого весьма далека от совершенства.

Это усугубляется еще и тем, что работы с поисковыми целями чаще всего обнаруживают только часть поля рассеяния, а возможность изучения всего поля весьма ограничена. При решении прямых задач (например, сброса сточных вод) условия изучения характеристик источника более благоприятны и позволяют увереннее использовать полученные решения.

В прямых и обратных задачах фильтрационной диффузии как бы меняется масштабность решения. Действительно, как указал автору С.Е. Гречищев, при решении прямой задачи в связи с асимптотическим характером кривой наблюдения концентраций с приближением к фону $C(x) = C_0 e^{-\mu x}$, откуда ошибка определения концентраций на расстоянии x составит

$$\Delta C(x) = \frac{\partial C}{\partial x} \Delta x = C_0 \mu e^{-\mu x} \Delta x, \quad \mu = v/D,$$

где C_0 - концентрация в источнике; $C(x)$ - искомая концентрация на расстоянии x ; v - скорость потока; D - коэффициент диффузии.

В обратной задаче, когда необходимо определить C_0 по обнаруженному C в гидрогеохимическом поле (на "конце" кривой) $C_0 = C(x)e^{\mu x}$, погрешность в определении концентраций на расстоянии x составит

$$\Delta C_0 = \frac{\partial C_0}{\partial x} \Delta x = (C'(x) + C(x)\mu) e^{\mu x} \Delta x.$$

Как следует из этих простых соображений, в первом случае (прямая задача) погрешность определяется величиной $e^{-\mu x}$, т.е. имеет характер убывающей экспоненты. Во втором (обратная задача) - она определяется прежде всего величиной $e^{\mu x}$, т.е. является экспоненциально возрастающей. Как следствие этого - интенсивность исследования и часто успешность практического применения даже упрощенных решений прямых задач, чаще всего связанных с захоронением промышленных отходов [37], и неудачи практики обратных задач с поисковыми целями (решения С.П. Албула, Н.Н. Веригина и др.).

Вместе с тем разработка детерминированных решений распределения компонентов в гидрогеохимических полях необходима для правильного понимания механизма их образования, определения главных факторов формирования, а в будущем, возможно, глубинного прогнозирования залежей полезного ископаемого при проведении крупномасштабных работ.

При решении практических задач гидрогеохимических поисков рудных месторождений на данном этапе, когда до конца не вы-

яснена доля участия многих факторов формирования гидрогеохимического поля, удобнее идти по пути изучения стохастических зависимостей и получения информационных оценок отличительных характеристик гидрогеохимических полей объектов различных типов, по которым и выявлять эти поля при поисковых работах. Это наиболее естественный путь при поисках рудных тел, поскольку месторождение - ярко выраженное аномальное явление, и информацию о нем несут именно отличительные его особенности. Действительно, при изучении гидрогеохимических полей месторождений оказывается, что они часто весьма резко отличаются от полей гораздо более широко распространенных безрудных, но рудовмещающих литологических толщ локальным развитием, а затем и большим количеством отличающихся характеристик. Кроме того, сами гидрогеохимические поля рудных месторождений различаются в зависимости от типа руд, их генетических особенностей и т.д. Следовательно, имеется два рода основных отличий, которые можно использовать при информационных оценках характеристик гидрогеохимических полей: 1) отличия, свойственные всей системе рудных месторождений и отделяющие их от системы безрудных объектов; 2) гидрогеохимические различия месторождений разного генетического типа.

Этот путь удобен прежде всего тем, что предполагает как можно более углубленное изучение гидрогеохимических полей в направлении выявления всех возможных отличий их от гидрогеохимических полей безрудных толщ и различий между собой, ибо информация обладает свойством аддитивности, т.е. все параметры поля, ее несущие, накапливают информацию для последующего использования.

Недостаток же его в том, что для информационных оценок требуется большое количество фактического материала, который должен быть получен именно для объектов искомого типа. Однако в настоящее время данных по изучению гидрогеохимических полей накопилось много, и это позволяет достаточно эффективно и надежно использовать выбранный путь.

Что касается второго вывода о выделении двух качественно различных зон, независимо подтвержденного теоретическими решениями и экспериментальными работами, то использование сформулированной в нем закономерности в практике работ несомненно и уже осуществляется [25, 3, 32]. Как показали исследования реальных гидрогеохимических полей рудных месторождений, благодаря гидродинамическим особенностям в гидрогеохимическом поле рудного месторождения для каждого рассеивающегося компонента намечается два характерных пространства: пространство водоносного горизонта, совпадающего с распространением оруденения и несколько выходящее за его пределы, и пространство за границей первого вплоть до фона. Впервые такое деление сделано А.А. Бродским. Им выделены рудные воды, формирующиеся в непосредственной близости от

рудного тела, и ореольные воды (пространство от границы рудных вод до фоновых). Такое деление, принятое в последующем многими исследователями, имеет большой смысл как в научном, так и в практическом отношении, ибо идентификация рудных вод при интерпретации автоматически приводит к оруденению.

Б.Г. Самсонов и другие исследователи использовали иные обозначения этих двух областей гидрогеохимического поля (или объема рассеяния). Часть объема рассеяния (или гидрогеохимического поля), пространственно совпадающая с источником рассеивающегося вещества и характеризующаяся, как правило, незакономерным и неупорядоченным по отношению к потоку подземных вод пространственным распределением рудных компонентов, названа ими ареалом. Это та часть пространства гидрогеохимического поля, где одновременно идет процесс обогащения природных вод за счет рудного тела и фильтрационная дисперсия (это рудные воды в понимании А.А. Бродского).

Ореол - это часть гидрогеохимического поля за пределами источника рассеивающегося вещества, внутри которого в соответствии со структурой потока происходит закономерное уменьшение концентраций элементов (ореольные воды, по А.А. Бродскому).

Эти части гидрогеохимического поля обладают различными свойствами по трем основным позициям [32]:

- 1) пространственному распределению растворенных компонентов;
- 2) особенностям гидрогеохимического режима;
- 3) характеру связи между концентрациями растворенных компонентов.

Кратко поясним эти закономерности.

Пространственное распределение растворенных компонентов. Ввиду независимого распределения концентраций рудных элементов в породах по отношению к структуре потока изоконцентраты растворенного вещества в ареале также будут независимы по отношению к гидроизогипсам, т.е. не будут соответствовать направлению потока. И, наоборот, содержание растворенных компонентов в ореоле функционально убывает в направлении потока и нормально к нему [37]. Эти закономерности четко фиксируют эту разницу между распределением в ареальной и ореольной частях гидрогеохимического поля.

Особенности гидрогеохимического режима. Характер временных изменений концентраций компонентов от изменения скорости потока или его расхода различен для ареальных и ореольных частей гидрогеохимического поля. Для ареальных частей изменения концентраций компонентов не зависят от изменения скоростей или расхода потока (независимый тип гидрогеохимического режима). Это показано путем лабораторных и натуральных экспериментов [32]. Так, увеличение расхода потока вдвое практически не отразилось на колебаниях концентраций кальция

в ареале, моделирующемся телом из смеси гипса с песком в лотке. Аналогичные данные получены для натурального эксперимента, где независимость концентраций рудного компонента во времени определена при изменении скоростей потока в сотни раз.

Гидрогеохимический режим в ореольной части характеризуется прямой или обратной зависимостью временных изменений концентраций, т.е. с увеличением расхода или скорости потока происходит увеличение или уменьшение концентрации компонента.

В отличие от независимого гидрогеохимического режима в ареале, который практически не изучался ранее (кроме ВИМСа), режим концентраций в ореольном пространстве гидрогеохимического поля изучался многими исследователями.

Основные изменения концентраций компонентов в ореоле гидрогеохимических полей месторождений связаны с расходом потока. Увеличение расхода в начальный период, как правило, влечет за собой увеличение концентраций (такова основная закономерность, зафиксированная еще в конце 50-х - начале 60-х годов) за счет накапливающихся в период между дождями в зоне аэрации продуктов разложения.

Как показано В.А. Кирюхиным, Н.Б. Никитиной и А.Н. Павловым на примере олово-полиметаллических месторождений в Нижнем Приамурье, выпадение атмосферных осадков вызывает прохождение своеобразных гидрогеохимических волн (увеличение и спад концентраций) (рис. 5), генетически связанных с двумя видами подземного стока: приповерхностным в элювиально-делювиальных образованиях с высокими скоростями фильтрации (десятки - сотни метров в сутки) и трещинно-грунтовым со скоростями фильтрации до нескольких метров в сутки.

При этом в ореольной части гидрогеохимического поля выделяются две зоны: постоянных гидрогеохимических аномалий и временных гидрогеохимических аномалий, возникающих после выпадения атмосферных осадков (табл. 2).

Таблица 2

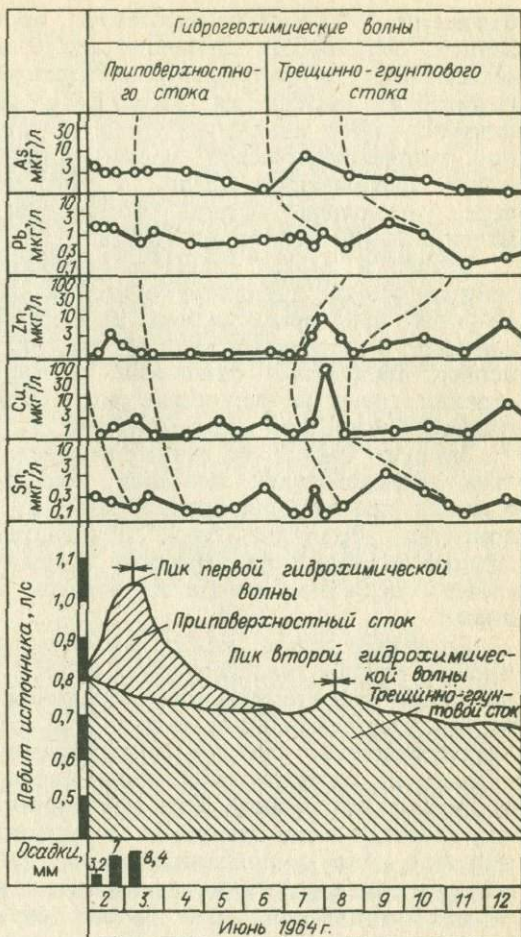
Характеристика постоянной и временной зон ореольных вод олово-полиметаллических месторождений Нижнего Приамурья (по В.А. Кирюхину и др.)

Зона ореола	Sn	Zn	Cu	Pb	As	Sb	SO ₄ ²⁻
Временная	5/1,7	100/2,2	50/1,5	101,2	10/0,7	30,07	3×10 ³ / /1
Постоянная	1,7/0,3	12/0,7	15/0,5	5/0,4	7/0,3	3/1,3	5×10 ³ / /1,5

Примечание. В числителе - среднее содержание (в мкг/л), в знаменателе - примерные размеры зон (в км).

Рис. 5. Прохождение гидродинамических и гидрогеохимических волн в последождевой период (по В.А. Кирюхину):

1 - граница между гидрогеохимическими волнами



Таким образом, как показали натурные наблюдения, после выпадения атмосферных осадков в наблюдаемых источниках, расположенных в пределах ореола рассеяния, фиксируется несколько временных максимумов концентраций (гидрогеохимических волн) - первая через 1-20 ч, вторая - через 30-120 ч, третья (бывает не всегда) - через 200-300 ч (см. рис. 5).

Возникновение первой волны связано, по мнению исследователей, с интенсивным вымыванием водами поверхностного стока продуктов окисления и разрушения руд из вторичного литохимического ореола, развитого в элювиально-делювиальных

отложениях. Продолжительность проявления первой волны зависит от скорости движения вод в элювиально-делювиальных образованиях и длительности выпадения дождя. Однако гидродинамический (максимум расхода) и гидрогеохимический (концентрационный максимум) пики не совпадают во времени. Так, пик гидродинамической волны устанавливается через 1-3 ч после прохождения дождя, а пик гидрогеохимической волны через несколько (иногда 10-15) часов после фиксирования максимального дебита источника.

Вторая и третья гидрогеохимические волны связаны с подземным стоком трещинно-грунтовых вод. При этом вторая образуется при просачивании атмосферных осадков через зону аэрации и взаимодействии с накопившимися в междождевой период продуктами окисления, а третья - результат подъема зеркала грунтово-трещинных вод. Наиболее контрастна вторая гидрогеохимическая волна (см. рис. 5).

Заметим также, что данные семилетних режимных наблюдений этих исследователей показали, что фон в межливный период остается практически неизменным по всем наблюдаемым компонентам. Величина фона изменяется для дождевого, переходного и межливного периодов. В дождливые сезоны и годы фоновые содержания иногда на порядок больше, нежели в засушливые.

Характер связи между растворенными компонентами. По мнению группы исследователей ВИМСа, ареальные части объемов рассеяния характеризуются отсутствием функциональных и даже тесных корреляционных связей [32]. Однако это не всегда так. Корреляционные связи в гидрогеохимическом поле зависят, во-первых, от распределения компонентов в породах и, во-вторых, от химических свойств этих компонентов, определяющих подобие или разницу в поведении их в гидрогеохимическом поле. Было показано, что с приближением к рудному полю взаимосвязи между концентрациями геохимически родственных элементов в гидрогеохимическом поле скорее укрепляются, если рассматривать многомерные связи. В пределах ареала (если иметь в виду рудные тела вместе с первичными ореолами рассеяния) комплекс растворенных компонентов по их корреляционным связям распадается на парагенетические группы, под которыми мы понимаем группы компонентов с близкой реакцией на тот или иной процесс формирования ГХП. Состав этих парагенетических групп зависит от типа месторождения, о чем будет сказано ниже. Обычно резко обособливается группа элементов, наиболее сконцентрированных в рудах.

При этом часто группируются элементы, достаточно далекие геохимически (Au - K, Sn - Вe и др.). Теснота их связей определяется, прежде всего, близким их распределением в рудах. Далее в ореоле вследствие разницы миграционных способностей связь между ними ослабляется (Zn - Pb). Таким образом, если взять один только рудный элемент (Sn - для

оловорудных месторождений, U - для радиоактивных и т.д.) и исследовать его связи в ареале с другими более широко распространенными в породах элементами, то такая связь действительно будет слабой или ее не будет вообще, что и было замечено ранее [27], а затем подтверждено Б.Г. Самсоновым и др. Исследования же полной картины связей показывают, что в ареальной части гидрогеохимического поля выделяется группа элементов, концентрации которых коррелируются.

Ореольный характер связей компонентов гидрогеохимического поля полностью соответствует закономерностям, описанным в работе [32]: более тесная связь в ореоле наблюдается между наиболее устойчивыми компонентами, т.е. между индикаторами-анионами. Эта связь близка к прямолинейной.

Таким образом, ареальная часть гидрогеохимического поля характеризуется следующим:

неупорядоченным распределением в воде концентраций компонента по отношению к структуре потока (изоконцентраты и гидроизогипсы пересекаются, не соответствуют друг другу по характеру очертаний и т.д.);

независимостью гидрогеохимического режима;

фракционированием элементов по парагенетическим группам, контрастным выделением группы элементов, наиболее сконцентрированных в рудах.

Ореольная часть гидрогеохимического поля отличается:

соответствием очертаний изоконцентрат гидроизогипсам, т.е. упорядоченным распределением концентраций компонентов-индикаторов по отношению к структуре потока;

активным гидрогеохимическим режимом (уровни концентраций реагируют на изменение скорости потока);

тесными корреляционными (вплоть до функциональных) связями между парами рассматриваемых элементов, мигрирующих в ореоле.

Перечисленные закономерности важны прежде всего при интерпретации гидрогеохимических данных, когда локализация ареальной части гидрогеохимического поля одновременно выявляет главный участок детальных работ.

Детерминированные решения распределения компонентов гидрогеохимического поля невозможно пока прямо применять в практических поисковых задачах, однако в комплексе с вероятностными методами они могут быть использованы для получения определенных обобщающих закономерностей, как, например, выделение гидродинамических зон гидрогеохимического поля, а также в конкретных случаях выясненных простых стабильных обстановок рассеяния компонентов с известными закономерностями рассеяния.

В таком случае альтернативные (по подходу) решения поисковых задач (в конечном счете - построение методики гидрогеохимических поисков рудных месторождений, которую можно было бы рационально применить при поисках оруденения любого

типа на всех стадиях геолого-поисковых и геологоразведочных работ) на данном этапе развития метода следует искать на пути выяснения стохастических закономерностей, т.е. в условиях, когда многие факторы, воздействующие на концентрацию компонентов в водах, для нас неизвестны, а информация о процессе рассеяния руд и их локализации тем не менее должна быть получена. Именно в таких условиях наиболее эффективно использовать методы теории информации.

Таким образом, основной путь решения поставленной задачи - это использование информационных мер при оценке получаемых статистических закономерностей с привлечением функциональных зависимостей в тех случаях, когда они однозначно выявляются.

Однако используемая поисковая концепция водных ореолов ограниченного количества рудных элементов, по-видимому, уже недостаточна вследствие малого объема заложенной в ней информации. Появились идеи разнообразия состояний элемента, широких комплексов элементов, характерных для определенного типа рудного процесса, а также для геологических формаций, так или иначе связанных с оруденением (интрузивных комплексов, субвулканов, полей гидротермально измененных пород, кальдерных обрамлений и т.д.). И, наконец, идея гидрогеохимического поля природного объекта, которая под эгидой распределения концентраций всех компонентов поля в пространстве и во времени объединила разнообразие как элементов, так и их состояний.

По возможности полное исследование гидрогеохимического поля позволило скачком увеличить количество информации об оруденении за счет резкого возрастания гидрогеохимических характеристик поля, могущих служить для выбора ГП, одновременно увеличив возможности маневра для наиболее рационального их выбора. Однако такая концепция потребовала изучить огромный фактический материал по гидрогеохимическим полям природных объектов с максимально возможным количеством характеристик по каждому из них, а кроме того, определить специфический подход к исследованию отдельного элемента в водах с позиций ГП, несущего определенное количество информации о рудах.

Необходимость учета стадийности при разработке методики также предъявляет два серьезных требования:

- 1) получить максимальное количество информации по полному ряду эндогенных месторождений;
- 2) провести системный анализ всей полученной информации с целью рационального использования ее на различных стадиях работ.

**ГИДРОГЕОХИМИЧЕСКИЕ ПОЛЯ ЛИТОЛОГИЧЕСКИХ ТОЛЩ
И МАГМАТИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ**

Песчано-сланцевые толщи

Гидрогеохимическая характеристика песчано-сланцевых толщ дана по результатам анализа пресных вод горноскладчатых областей в основном Северо-Востока, Дальнего Востока и Гиндукуша.

В песчано-сланцевых толщах развиты трещинные и трещинно-жильные воды. Мощность зоны трещиноватости не превышает обычно 60-100 м, коэффициент фильтрации трещиноватых пород колеблется от 0,005 до 0,1 м/сут; дебит скважин изменяется от 0,011 до 11 л/с, а удельный дебит - от 0,004 до 0,15 л/с. Минерализация подземных вод этих образований составляет 25-100 мг/л в среднегорье и 300-500 мг/л - в низкогорье и депрессиях Северо-Востока и Дальнего Востока; а в горноскладчатых областях Средней Азии минерализация трещинных вод достигает иногда 1 г/л. Поскольку между поверхностными и подземными водами наблюдается тесная гидравлическая связь, они имеют практически одинаковый химический состав: от гидрокарбонатного кальциевого в гумидных зонах до гидрокарбонатно-сульфатного со смешанным катионным составом в

Таблица 3

Концентрация элементов (в мкг/л) в гидрогеохимическом поле
песчано-сланцевых толщ
(Северо-Восток, 156 проб) по данным спектрального анализа концентрата
на основе сульфида кадмия

Элемент	Максимальные	Модальные	Минимальные
Цинк *	20	<3	<3
Свинец	1	<0,4	<0,4
Медь *	4	4	0,5
Олово	4	<0,5	<0,5
Серебро	0,7	<0,1	<0,1
Никель *	4	1	<0,1
Молибден	0,4	<0,1	<0,1
Хром	4	4	4
Титан	30	4	4
Ванадий	4	<0,4	<0,4
Цирконий	1	<0,7	<0,7
Галлий	1	<0,5	<0,5
Барий *	30	6	1
Бериллий	0,4	<0,1	<0,1
Алюминий	300	30	100
pH	7,7	5,9	6,9
∑Me (Zn)	3	<0,1	<0,1

* Возможно заражение реактивов.

Пределы наиболее часто встречающихся (модальных)
концентраций микроэлементов
в пресных водах песчано-сланцевых толщ, мкг/л

Элемент	Пределы моды	Элемент	Пределы моды	Элемент	Пределы моды
Cu	0,3 - 0,5	Mo	<0,1** [0,1-0,3]*	Zr	<0,5** [0,5]*
Ag	<0,1 [0,1]*	Cr	1 - 3	Sc	<0,5**
Au	<0,007	Mn	1 - 5	Y	<3**
Zn	0,1 - 0,5 [1 - 3]*	Fe	<300	Yb	<1**
Cd	<0,1**	Co	<0,1**	Be	<0,1** [0,1]*
Hg	<0,1**	Ni	[0,1]	Nb	<0,5**
Pb	<0,1** [0,1 - 0,3]*	Ti	5 - 10 30]	Sn	<0,3** [0,3]*
As	<0,5**	V	~0,1 [0,3]*	W	<0,5**
Sb	<3**	Ga	<0,5** [0,5]*	Ba	<0,5**
Bi	<0,1**	Al	30 - 100 [300]*	K	300-1000
				F	<200**

*Редко встречаемые значения концентраций.

**Чувствительность анализа.

Таблица 5

Концентрации элементов (в мкг/л) в гидрогеохимическом поле
вулканогенно-осадочной толщии верхнего структурного этажа (К₂ - Р)
по данным спектрального анализа концентратов на основе сульфида кадмия
(Дальний Восток, 125 проб)

Элемент	Максимальные	Модальные	Минимальные
Свинец	1	0,4	<0,4
Цинк	20	4	4
Медь	3	1	0,3
Олово *	1	<0,4	<0,4
Серебро	1	<0,06	<0,06
Никель	1	1	0,1
Бериллий	0,06	<0,01	<0,01
Мышьяк	7	<3	<3
Титан	10	3	2
Цирконий	0,5	<0,1	<0,1
Хром	20	3	0,1
Ванадий	1	<0,1	<0,1
Барий	20	7	1
Марганец	30	5	1
Алюминий	>300	100	100
pH	7,8	7	6,6
∑Me (Zn)	3	<0,1	<0,1

* Возможно заражение реактивов.

аридных, рН колеблется от 6,2 до 7,4 при модальном значении 6,7-7.

В подземных водах встречен достаточно широкий комплекс элементов (As, Sb, Bi, Co, Y, Yb не обнаружены) (табл. 3). Модальные и средние концентрации элементов чрезвычайно малы, а для многих редких и рудных элементов они находятся за пределами чувствительности анализа (W, Sb, Sc, Co, Li, Rb, Cs, Y, Yb, Be, Ag, Ge, Zr, Mo, Pb, Sn, Zn, As) (табл. 4). Примерно такие же концентрации наблюдаются для вод вулканогенно-осадочных толщ (табл. 5).

По данным корреляционного анализа (рис. 6, 7) некоторых выборок, для гидрогеохимических полей песчано-сланцевых толщ характерны слабые связи между элементами. Наиболее четко взаимодействуют партнеры карбонатного равновесия - производные угольной кислоты и рН, так как понижение рН вызывает уменьшение содержания гидрокарбонат-иона (переводу HCO_3^- в CO_2). Отсюда - наиболее высокие коэффициенты корреляции для пары HCO_3^- - рН. Более или менее четкие, хотя и слабые связи выделяют пару родственных халькофильных элементов (Zn, Cu). Намечаются традиционные (как увидим в дальнейшем) связи титана и ванадия. Основное число элементов на данном аналитическом уровне характеризуется независимым друг от

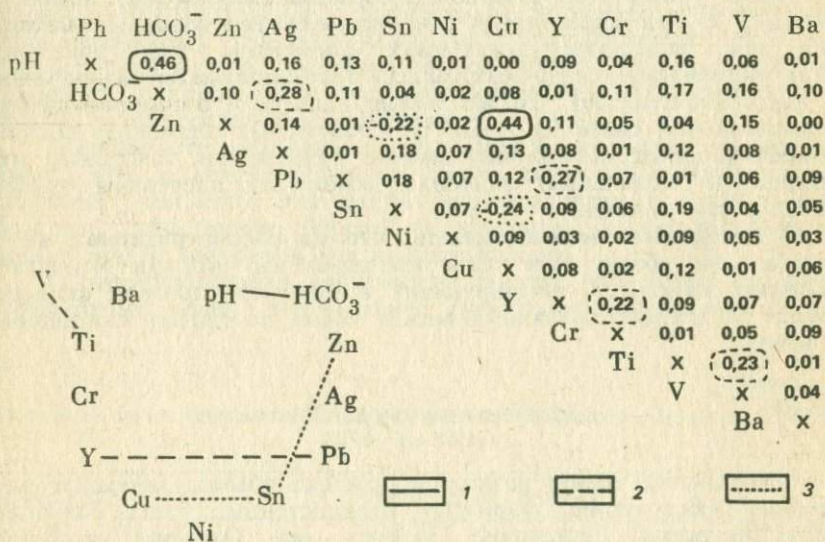


Рис. 6. Корреляционная матрица и диаграмма корреляционных связей элементов гидрогеохимического поля песчано-сланцевой толщи (Дальний Восток). Положительные связи: 1 - слабые, 2 - очень слабые; 3 - очень слабые отрицательные связи

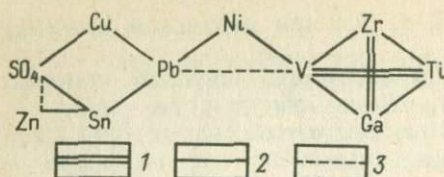


Рис. 7. Диаграмма корреляционных связей элементов гидрогеохимического поля песчано-сланцевой толщи в пределах рудоносных структур. Положительные связи: 1 - весьма тесные; 2 - тесные; 3 - слабые

Таблица 6

Расчетные формы миграции элементов в водах песчано-сланцевых толщ

Элемент	Преобладающие формы миграции	Элемент	Преобладающие формы миграции
Цинк	Zn^{2+}	Кобальт	Co^{2+}
Медь	Cu^{2+} , $CuOH^{-}$	Никель	Ni^{2+}
Свинец	Pb^{2+}	Марганец	Mn^{2+}
Серебро	Ag^{+} , $AgCl^0$	Железо	Fe^{2+} , $Fe(OH)_3^0$
Мышьяк	$HAsO_4$, $H_2AsO_4^-$	Фтор	F^{-}
Молибден	MoO_4^{2-} , $HMoO_4^{-}$	Бериллий	Be^{2+}

друга поведением в водах - коэффициенты корреляции для пар менее 0,10.

Кроме упомянутых отмечалась обратная связь между медью и оловом, весьма характерная для терригенных толщ Приморья, так как поведение этих двух элементов, как показано И.И. Малковым, в осадочных толщах противоположно (вынос меди и накопление олова). То же можно сказать и о наметившейся отрицательной связи Zn - Sn. Для некоторых элементов расчет корреляционных связей был вообще невозможен, поскольку их средние (и модальные) значения лежали за пределами чувствительности анализа.

В заключение можно сказать, что на рассматриваемом аналитическом уровне эти поля представлены малыми концентрациями элементов, мигрирующих в наиболее простых формах (табл. 6) и слабо связанных между собой по своему поведению в водах.

Эффузивные образования

Эффузивные толщи различного состава обычно занимают огромные пространства, формируя вулканогенные пояса большой протяженности. Достаточно указать на Охотско-Чукотский вулканический пояс и фактически продолжающий его Приморский вулканический пояс, образующие структуру планетарного масштаба, целиком входящую в Тихоокеанское подвижное кольцо Земли.

Водообильность эффузивов определяется их трещиноватостью и обычно выше в пределах супербассейнов и ниже - для гидрогеологических массивов. Например, на Северо-Востоке дебиты нисходящих источников для гидрогеологических массивов составляют 1-3 л/с и чаще менее, тогда как для вулканогенных супербассейнов - 3 л/с. Трещинно-жилые воды разгружаются источниками с дебитами 10-15 л/с.

Общая минерализация зависит прежде всего от физико-географических условий и для сравниваемых гидрогеохимических полей почти не отличается для вод эффузивов, интрузивных комплексов и осадочных толщ, составляя от 20 до 300 мг/л, а иногда достигает 1 г/л (Средняя Азия). Анионный состав воды на 80-90% состоит из гидрокарбонат-иона. Вода бессульфатна (сульфаты появляются в случае развитой пиритизации 10-20 мг/л), а содержание хлора - 3-10 мг/л. Катионная группа более чутко реагирует на состав эффузивов. Так, при всегда преобладающей концентрации в воде иона кальция в кислых разностях несколько возрастает роль натрия и калия, а в основных - магния. рН вод находится в пределах 6,5-8, при модалном 7,1-7,3, а для андезитов и базальтов - 7,5-7,6. Характерные общие анализы вод эффузивных толщ приведены в табл. 7.

Рассмотрим гидрогеохимическое поле эффузивных толщ на примере двух противоположных разностей пород: кислых и основных. Распределение концентраций элементов в водах для двух выбранных участков показано в гистограммах (рис. 8). Примерно такие же концентрации характерны для большинства площадей, покрытых кислыми или основными излившимися породами в горноскладчатых областях.

Отметим, что модалные содержания большинства элементов выше, чем в водах осадочных пород (табл. 8). Шире также комплекс элементов. Эти факты подтверждаются и другими выборками, если только породы не затронуты гидротермальными процессами и находятся вне рудных районов.

Из представленных материалов заметно еще одно свойство эффузивных толщ, оказывающее существенное влияние на их

Таблица 7

Типичный состав подземных вод эффузивных пород горноскладчатых областей (Дальний Восток)

Породы	Содержание, мг/л					
	НСО ₃	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	Na ⁺ + K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
Липариты	48,8	Н.о.	14,0	14,6	2,4	8,0
	67,1	Н.о.	10,5	20,7	3,6	4,0
Андезиты	162,26	Н.о.	7,0	13,8	12,0	25,2
	219,6	Н.о.	7,0	11,5	20,4	32,0

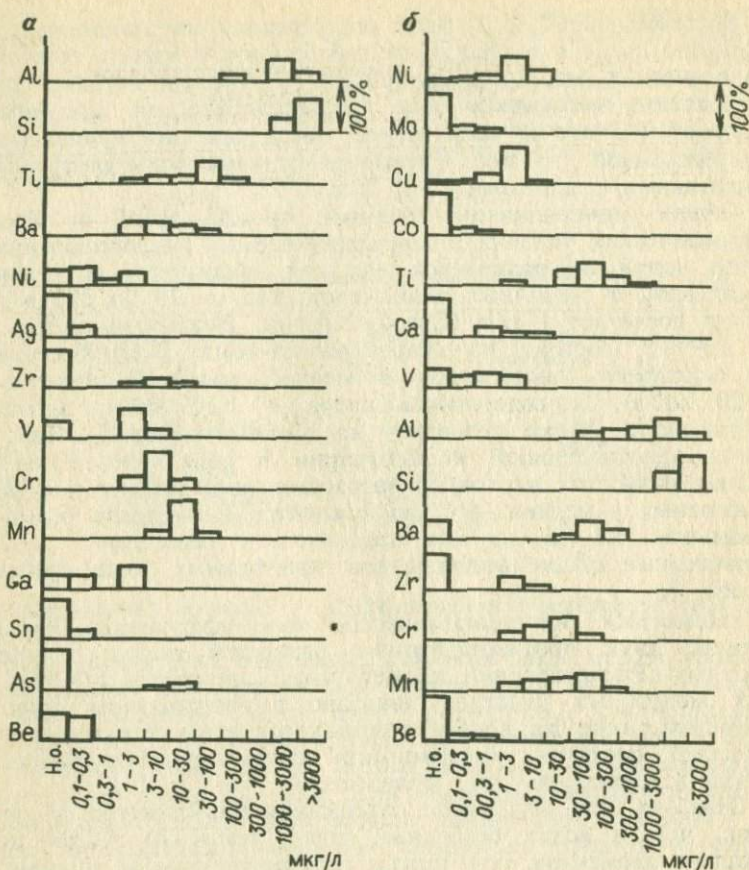


Рис. 8. Гистограммы распределения концентраций элементов в гидрогеохимических полях липаритов (а) и базальтов (б), Приморского края

гидрогеохимический облик, - это неравномерность распределения элементов в породах (существование аномальных участков), связанная со спецификой формирования эффузивных отложений - наличием центров излияния. Распределение элементов в водах отражает эту неравномерность, отмечая характерные места (центры, кальдерные разломы, приконтактные части эффузивных потоков и др.) гидрогеохимическими аномалиями. Обычно это ярче наблюдается в пределах полей кислых эффузивов. Наличие процессов, приводящих к перераспределению вещества в эффузивах, естественно приводит к фракционированию элементов в гидрогеохимическом поле по характерным

Пределы модальных концентраций микроэлементов
в пресных водах эффузивных
образований (диабазитов и базальтов), мкг/л

Эле- мент	Пределы моды	Эле- мент	Пределы моды	Эле- мент	Пределы моды
<i>Липариты</i>					
Cu	0,1 **0,5 *	Mo	<0,1 ** [0,1] *	Zr	<0,5 ** [0,5] *
Ag	<0,1 [0,1]	Cr	4 - 6	Se	<0,5 ** [0,5] *
Au	<0,007	Mn	1 - 5	Y	<3 ** [3] *
Zn	0,1 **0,5 [3] *	Fe	200 ** 300	Yb	<0,5 [1] *
Cd	<0,1 **	Co	<0,1 **	Be	Н.о. [0,1] *
Hg	<0,1 **	Ni	<0,5 [0,5] *	Nb	<0,5 **
Pb	<0,1 ** [0,1-0,3] *	Ti	8-20 [30-100] *	Sn	<0,3 ** [0,3-1] *
Al	<0,5 ** [3]	V	0,1-0,5 [1] *	W	<0,5 **
Sb	<3 **	Ga	<0,5 [0,5] *	Ba	<1 [1-3] *
Bi	<0,1 **	Al	300 - 1000	K	500 - 1000
				F	<200 - 300
<i>Андезиты и базальты</i>					
Cu	0,5 **1 [3] *	Mo	<0,1 **	Zr	<0,5 [0,5] ** *
Ag	<0,1	Cr	5 - 10	Se	<0,5 [0,5] *
Au	<0,007	Mn	10 - 30	Y	<3 **
Zn	0,1 **0,5	Fe	300 ** 500	Yb	<0,5 **
Cd	<0,1 **	Co	<0,1 [0,1-1] *	Be	<0,1 ** [0,5-1] *
Hg	<0,1 **	Ni	0,5 - 1	Nb	<0,5 **
Pb	0,1 **	Ti	10 - 30	Sn	<0,3 **
As	<0,5 **	V	0,1 **0,5	W	<0,5 **
Sb	<0,3 **	Ga	<0,5 [0,5-1] *	Ba	<1
Bi	<0,1	Al	300 - 1000	K	500 ** 1500
				F	200

*Редко встречающиеся значащие концентрации.
**Чувствительность анализа (без знака "<").

группам, элементы которых чаще всего объединены общими свойствами.

Парагенетические группы элементов, выявленные с помощью корреляционного анализа в водах различных эффузивных толщ, в том числе в водах поля эффузивов, лежащего в пределах рудоносной структуры, приведены в табл. 9.

В парагенетических группах для разных толщ отмечаются повторяющиеся элементы (Ti, V) и элементы, характерные для определенной толщи (Be, Y - для кислых; Cr, Ni, Cu - для основных эффузивов).

Поскольку концентрации лигандов в водах эффузивов те же, что и в водах осадочных толщ, неорганические формы миграции рудных элементов в гидрогеохимических полях эффузивных пород рассматриваемых регионов остаются теми же.

Парагенетические группы элементов гидрогеохимических полей
эффузивных толщ,
выявленные корреляционным анализом (Дальний Восток)

Тип эффузивных пород	Парагенетические группы
Липариты и их туфы	Al, Ti, V, Be (Y)
Андезиты	Ti, V, Cr, Ni (Cu, Zn)
Дациты и липариты в пределах рудоносной структуры	1. Ti, V, Cr, Mn. 2. Sn, Mo, Zr. 3. Cu, Zn, Ni, SO ₄ ²⁻

Примечание. В скобках элементы со слабыми связями.

Из сказанного можно сделать следующие выводы.

1. Концентрации большинства микроэлементов в гидрогеохимических полях эффузивных пород выше, чем в полях терригенных толщ, что говорит о большей неравновесности первых по отношению к приповерхностным условиям. Часто фиксируются аномальные поля, соответствующие центрам эффузивных излияний. Комплекс элементов расширен, что отражает увеличение концентраций компонентов, находившихся в водах терригенных толщ за пределами чувствительности анализа.

2. Намечается фракционирование элементов по свойствам в обособленные парагенетические группы. Это выражается в усилении корреляционных связей между геохимически родственными элементами (литофильными, халькофильными), уменьшении количества зависимых друг от друга элементов в гидрогеохимическом поле.

3. Неорганические формы существования рудных элементов в водах остаются теми же, что и в гидрогеохимическом поле терригенных пород.

Интрузивные породы

Водоносность интрузивных массивов обусловлена развитием региональной и локальной трещиноватостей. Режимы трещинных и трещинно-жильных вод существенно не отличаются. В связи с большей трещиноватостью наиболее водообильными являются гранитоиды. Коэффициент фильтрации интрузивных пород колеблется от 0,011 до 0,11 м/сут. Дебиты скважин 1-5 л/с, а удельные дебиты 0,3-1,5 л/с. Дебиты источников интрузивных комплексов могут быть самыми разнообразными - от 0,1 до 20 л/с, наиболее высоки они для трещинно-жильных вод. Гидравлическая связь между поверхностными, грунтово-трещинными, аллювиальными и трещинно-жильными водами чрезвычайно тесна, поэтому и химический состав их достаточно близок для рассматриваемых условий. Тем не менее в глубинных частях интрузивных тел ярко выраженного специфического состава (ще-

лочные породы, возможно ультрабазиты) иногда фиксируются воды резко отличающегося состава [20] (табл. 10).

Общая минерализация вод интрузивных комплексов колеблется в тех же пределах, что и для осадочных и эффузивных образований (50-300 мг/л), и зависит прежде всего от ландшафтно-геохимических условий. рН вод гранитоидов околонейтральный, но несколько смещен в кислую область (6-7,2), ультраосновных пород - несколько выше (6,5-7,6), а для вод щелочных массивов наиболее высок (7,2-8 и выше). Состав вод чаще гидрокарбонатный кальциевый. При этом анионный состав по сравнению с водами терригенных толщ лишь несколько изменяется в сторону увеличения хлоридного (а иногда и фторидного) в пределах гранитоидов и щелочных пород, а катионный для гранитоидов, но в большей степени - в сторону увеличения натрия (и калия), а для ультрабазитов - магния (табл. 11).

В гидрогеохимическом поле гранитоидных пород, по сравнению с терригенными и эффузивными, четко прослеживаются аномальные концентрации Ti, Zr, Be, F, Al, Ga, V, Y, Yb, Ba, Sn, Se, хотя, разумеется, комплекс элементов не всегда бывает таким полным (рис. 9). Иногда в водах щелочных гранитоидов появляются La и Ce. Вообще специфика гранитоидов в

Таблица 10

Химический состав грунтово-трещинных и трещинных вод щелочного (агпайтового) массива (по С.Р. Крайнову)

Компоненты состава воды	Приповерхностная часть массива	Глубокая часть массива	Компоненты состава воды	Приповерхностная часть массива	Глубокая часть массива
рН	$\frac{6,8-9,4}{7,3}$	$\frac{6,6-12}{8,95}$	$\text{Na}^+ + \text{K}^+$	$\frac{1-45}{10}$	$\frac{0,7-28\ 332}{3620}$
HCO_3^-	$\frac{6-100}{29}$	$\frac{9-10\ 220}{1050}$	Ca^{2+}	$\frac{\text{Н.о.}-3}{0,9}$	$\frac{\text{Н.о.}-42}{1,4}$
CO_3^{2-}	$\frac{\text{Н.о.}-15}{3}$	$\frac{\text{Н.о.}-8225}{1145}$	Mg^{2+}	$\frac{\text{Н.о.}-2}{0,9}$	$\frac{\text{Н.о.}-140}{9,7}$
SO_4^{2-}	$\frac{\text{Н.о.}-15}{3}$	$\frac{\text{Н.о.}-59}{6,5}$	SiO_2	$\frac{\text{Н.о.}-62}{6,4}$	$\frac{3-13\ 000}{1456}$
Cl^-	$\frac{0,7-7}{3,7}$	$\frac{2-85}{15,6}$	Al^{3+}	$\frac{1-15}{5}$	$\frac{0,7-100}{13,6}$
F^-	$\frac{\text{Н.о.}-28}{2,7}$	$\frac{\text{Н.о.}-15\ 000}{2080}$	Минерализация	11-192	$\frac{21-65\ 600}{9100}$

Примечания. 1. Содержание компонентов и минерализация даны в мг/л. 2. В числителе - пределы содержания, в знаменателе - среднее содержание.

Типичный состав пресных вод интрузивных пород (Дальний Восток)

Тип интрузий	Содержание, мг/л					
	HCO ₃	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	Na ⁺ + K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
Граниты	45,0	0	28	20,1	12,0	6,0
	46,1	16,3	28	15,3	6,96	8,0
Нефелиновые сиениты	46,1	18,0	42	32,2	2,4	12,0
	36,6	0	28	30,2	2,4	8,0
Гипербазиты	188,0	43,0	21	10,8	38,4	9,1
Габбро	179,3	0	7	14,7	21,6	10,1

Таблица 12

Модальные содержания микроэлементов в гидрогеохимических полях гранитных интрузий, мкг/л

Порода	Вмещающие породы	Ti	V	Ge	Zr	Be	Y	Yb	Sn	Ba	F
Лейкокра- товые граниты (шток)	Песчани- ки, алев- ролиты	60	1-2	6	6	1	10	1	3	1	800
Порфири- видные граниты	Липари- ты, песчани- ки	69	6	6	2	0,3	10	1	1	1	1200

Примечание. Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, Pb, As, Sb - ниже чувствительности спектрального анализа.

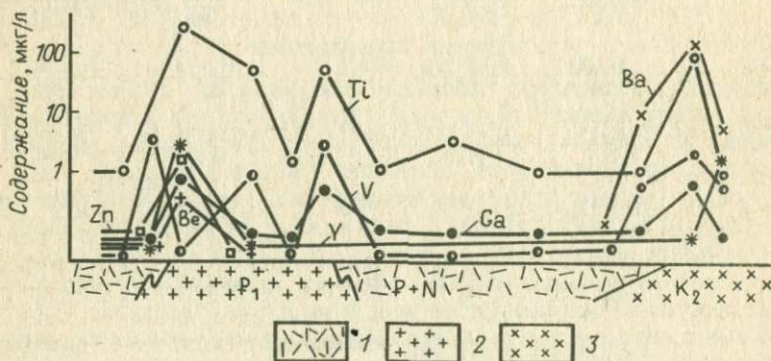


Рис. 9. Содержание микроэлементов по профилю, фиксирующему гидрогеохимические поля гранитоидов, прорывающих эффузивные породы: 1 - липариты; 2 - биотитовые граниты; 3 - щелочные граниты

отношении определенных элементов проявляется довольно четко. Это касается, например, оловоносных гранитов Дальнего Востока, в водах которых развиваются заметно повышенные концентрации олова, бериллия, а иногда и фтора.

Средние содержания элементов в гидрогеохимическом поле гранитных тел на двух участках приведены в табл. 12.

Гидрогеохимическое поле щелочных интрузивных пород выглядит еще более контрастно (табл. 13) прежде всего потому, что эти породы создают высокощелочную среду ($pH \approx 8$ и более), а в глубоких горизонтах подчас резко щелочную - pH до

Таблица 13

Модальные содержания микроэлементов в гидрогеохимических полях щелочных интрузивных пород, мкг/л

Порода	pH	Ti	V	Ga	Zr	Be
Апайитовые нефелиновые сиениты (по С.Р. Крайнову)	9	200 - 300	Не опр.	Не опр.	Не опр.	0,5
Щелочные сиениты и сиенит-порфиры (поле штоков и даек)	7,8-8	140	2	2	2	0,2
Миаскитовые нефелиновые сиениты (Урал, по С.Р. Крайнову)	-	100	Не опр.	Не опр.	Не опр.	0,3

Продолжение табл. 13

Порода	Y	Yb	Ce	Za	F
Апайитовые нефелиновые сиениты (по С.Р. Крайнову)	15	1	100	100	40 000
Щелочные сиениты и сиенит-порфиры (поле штоков и даек)	Н.о.	1	Н.о.	0,5	800
Миаскитовые нефелиновые сиениты (Урал, по С.Р. Крайнову)	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.

Примечания. 1. Al - не определялся. 2. Не опр. - элемент не определялся.

12 [20]. Это соответственно резко увеличивает миграционные способности многих элементов - комплексообразователей, транспортируемых в анионной форме. Особенно ярко это продемонстрировано С.Р. Крайновым на примере апгаитовых нефелиновых сиенитов (см. табл. 10). Кроме отмеченных ранее элементов, характерных для гидрогеохимических полей гранитоидов, обратим внимание на резко повышенные содержания как иттриевых, так и цериевых земель, а также ниобия.

Специфическими элементами характеризуются гидрогеохимические поля ультраосновных интрузивных пород. Типоморфными для них являются прежде всего Cr, Ni, Co, Mn. Наряду с ними в аномальных количествах по-прежнему обнаруживаются Ti, Al, V, Ga, Zr (табл. 14).

Таким образом, для гидрогеохимических полей интрузивных тел в аномальных концентрациях отчетливо выделяются две группы литофильных элементов: первая группа - Ti, Al, Ga, Zr, V, имеющая распространение в гидрогеохимических полях любого интрузива независимо от его типа; вторая группа - специфических элементов, характерных для конкретного типа интрузива в зависимости от его состава: Be (высокие концентрации), Y, Yb для гранитоидов; TR (высокие концентрации), Nb - для щелочных пород; Ni, Co, Cr (высокие концентрации) - для ультрабазитов.

Корреляционные связи между элементами в гидрогеохимических полях подтверждают наличие парагенетических групп

Таблица 14

Содержание микроэлементов (в мкг/л) в гидрогеохимическом поле ультрабазитовой интрузии (Дальний Восток)

Элемент	Максимальное	Минимальное	Модальное
Mn	100	30	30
Pb	3	<1	1
Sn	1	<0,7	<0,7
Cu	3	1	1
Ni	30	3	3
Co	10	0,1	1
Cr	300	7	10
Ba	30	0,7	1
Ag	0,3	<0,07	<0,07
Al	30 000	10 000	10 000
Ti	300	70	100
V	10	0,7	1
Zr	30	0,7	1
Ga	10	3	3
Be	1	<0,1	<0,1
pH	7,5	6	6,7

Примечание. Число проб 162.

элементов в соответствии с составом интрузивного тела (табл. 15). Причем количество связей между элементами возрастает, а прямые связи становятся более тесными (по сравнению с гидрогеохимическими полями эффузивных пород).

Разнообразие геохимических обстановок, создаваемых в подземных водах интрузивными породами различного химического состава, дает возможность проявиться разнообразным формам существования элементов в природных водах. Действительно, диапазон создаваемых сред весьма широк: от гранитов с их слабо кислыми водами с повышенным содержанием хлора, фтора до агапитовых нефелиновых сиенитов с водами высокощелочной реакции и резко повышенными концентрациями карбонатов, фтора, хлора, являющихся активными аддендами (лигандами) для формирования высокоподвижных комплексов многих элементов (табл. 16).

Основные формы миграции некоторых разных по свойствам элементов в природных водах интрузивных пород приведены в табл. 17.

Таким образом, во-первых, интрузивные породы порождают в водах наибольшее разнообразие состояний элементов из всех рассмотренных комплексов пород, способствуя тем самым водной миграции элементов, прежде всего элементов-комплексобразо-

Таблица 15

Парагенетические группы элементов в гидрогеохимических полях интрузивных тел, выделяемые корреляционным или факторным анализом (Приморье)

Порода	Парагенетические группы
Биотитовые граниты	1. Al, Ti, V, Ga, Zr, Be. 2. Y, Yb, Be, Sn
Лейкократовые граниты	1. Al, Ti, Ga, Zr. 2. Be, Y
Сиенит-порфиры	1. Ti, V, Zr, Ga. 2. Yb, Nb, Na
Перидотиты, серпентиниты	1. Al, Ti, V, Ga, Zr, Cr, Mg. 2. Cr, Ni, Co, Cu

Таблица 16

Концентрации основных лигандов (аддендов), создающих специфику гидрогеохимических обстановок, мг/л

Компонент	Гранитоиды	Щелочные породы	Ультраосновные породы
pH	6 - 6,5	8 - 12	7,6 - 8,5
Хлор	30 - 60	60 - 70	10 - 20
Фтор	0,5 - 10	0,5 - $n \cdot 10^3$	<0,5
Сумма карбонатов	30 - 100	$n \cdot 10^3$	30 - 300

Таблица 17

Основные формы миграции некоторых элементов в гидрогеохимических средах, создаваемых интрузивными породами (по С.Р. Крайнову, Б.А. Колотову, А.М. Эленбогену, Г.А. Соломину)

Интрузивные породы	Основные анионы	Zn	Cu	Ag	Yb	Be	Sn	Ti
Граниты	HCO_3^- ; Cl^- ; F^-	Zn^{2+} ; ZnHCO_3^+	Cu^{2+} ; CuHCO_3^+	Ag^+ ; AgCl^0	Yb^{3+}	Be^{2+} ; BeF^+ ; BeF_3^-	SnF_3^- ; $\text{Sn}(\text{OH})_3^+$	$\text{TiO}(\text{OH})^+$
Ультра-базиты	OH^- ; CO_3^{2-} ; OB	ZnCO_3^0 ; Zn^{2+} ; ZnHCO_3^+ ; ZnOB^n	CuCO_3^0 ; CuHCO_3^+	Ag^+ ; AgCl^0	$\text{Yb}(\text{OH})_n^{3-n}$	$\text{Be}(\text{OH})_2^0$	$\text{Sn}(\text{OH})_3^+$	
Сиениты аптаитовые	OH^- ; CO_3^{2-} ; F^- ; Cl^-	ZnCO_3^0 ; $\text{Zn}(\text{CO}_3)_2^{2-}$; HZnO_2^-	$\text{Cu}(\text{CO}_3)_2^{2-}$; $\text{Cu}(\text{CO})_3^0$; HCuO_2^-	AgCl^0	$\text{Yb}(\text{CO}_3)_3^{3-n}$; $(\text{F}, \text{OH})_m^{n-}$; $[\text{Yb}(\text{CO}_3)_n^{n-}]$	$\text{Be}(\text{OH})_2^0$; BeF_3^- ; BeF_2^- ; $\text{Be}(\text{CO}_3)_2^{2-}$	SnF_6^{2-} ; $\text{Sn}(\text{OH})_3\text{CO}_3^-$	$\text{Ti}(\text{F}, \text{OH})_n^{1-n}$
Нефелино-вые сиениты	OB	ZnO_2^{2-} ; ZnOB						

Примечание. OB - органические вещества.

вателей (Sn, Be, Nb, TR и др.); во-вторых, для специфических обстановок, а следовательно, для конкретных геохимических типов интрузивных пород характерны специфические формы миграции элементов в водах.

Сделаем основные выводы: 1) концентрации большинства микроэлементов в водах интрузивных пород повышены по сравнению с их концентрациями в гидрогеохимических полях терригенных эффузивов толщ; 2) группы литофильных элементов Al, Ti, V, Ga, Zr, как правило, присутствует в гидрогеохимических полях интрузий любого состава; специфика микрокомпонентного состава проявляется также внутри интрузивов определенных геохимических типов в зависимости от их металлогенической специализации, например, оловоносные (Sn, Mo, Be) или щелочные (Ce, La) граниты Дальнего Востока; 3) наличие форм, соответствующих специфической гидрогеохимической обстановке; создаваемой интрузивными телами различного химического состава, например, фторидные комплексы бериллия и олова для фтороносных гранитоидов, выраженные карбонатные комплексы элементов для щелочных пород и т.д.

Гидротермально измененные породы

Гидротермализация пород в большинстве случаев сопровождается рудные поля, интенсивно развивается в пределах рудоносных структур, проявляется при внедрении интрузивных тел и при излиянии эффузивов. При внедрении гранитоидов, например, выделяется до 3,5% воды, активно участвующей в процессах гидротермального изменения пород.

Гидрогеохимические поля гидротермально измененных пород фиксируются очень четко современными анализами воды. При этом выявляется значительное разнообразие гидрогеохимических характеристик этих полей. Особенно легко по микроэлементам (Al, Ti, V, Zr и др.) прослеживаются региональные системы разломов (например, Гиндукушский разлом, Центральный структурный шов Приморья).

Для массивов гидротермально измененных пород достаточно

Таблица 18

Концентрации основных катионов в подземных водах пород Чаткальских гор (по Н.И. Еникееву)

Породы	Средние содержания по региону, мг/л				Содержания в пределах минерализованных зон гидротермального изменения, мг/л			
	Ca	Mg	Na	K	Ca	Mg	Na	K
Алюмосиликаты	45	12	9	1	45	26	35	-
Карбонаты	38	6	2	1	51	33	14	6

ярко проявляется специфика микрокомпонентного состава воды (табл. 18). Массивы вторичных кварцитов способствуют накоплению в водах концентраций калия и сульфатного иона, албитизация отчетливо выделяется аномальными содержаниями натрия, а хлоритизация и серпентинизация - магния.

Обзор гидрогеохимических полей гидротермалитов по элементному составу обнаруживает прежде всего общую для всех полей группу элементов - комплексобразователей в аномальных количествах, с которой мы встречались при рассмотрении гидрогеохимических полей интрузивных пород и вулканогенных толщ. Это элементы Ti, Al, V, Ga, реже Zr. В зависимости от состава пород в водах обычно накапливаются типоморфные элементы, связанные с этим конкретным процессом: Be, I, Yb и другие - для кислых разностей; Cr, Ni, Mn и другие - для основных (табл. 19).

В гидрогеохимическом поле гидротермально измененных пород укрепляются связи между геохимически родственными элементами и увеличивается общее число этих связей.

Большое разнообразие форм водной миграции элементов (табл. 20) в пределах развития гидротермалитов по сравнению с гидрогеохимическими полями рассмотренных ранее терригенных и эффузивных толщ имеет место прежде всего вследствие разнообразия лигандов, участвующих в комплексобразовании. Это касается вторичных кварцитов, в которых часто формируются сульфатсодержащие воды, а более всего грейзенов, в гидро-

Таблица 19

Модальные концентрации микроэлементов в пресных водах гидротермально измененных пород ряда пропилиты - вторичные кварциты (Охотско-Чукотский и Приморский вулканические пояса), мкг/л

Элемент	Чувствительность анализа	Пределы моды	Элемент	Чувствительность анализа	Пределы моды
Cu	0,1	1 - 3	Ti	1,0	30 - 100
Ag	0,1	0,1 - 0,3	V	0,5	1 - 3
Au	0,007	<0,007	Ga	0,5	1 - 3
Zn	0,5	0,1 - 0,5	Al	1,0	3000 - 5000
Cd	0,1	<0,1	Zr	0,5	0,5 - 3
Hg	0,1	<0,1	Se	0,5	0,5 - 1
Pb	0,1	0,1 - 1	Y	3	<3,0
As	0,5	0,5 - 1	Yb	0,5	<0,5
Sb	3,0	<3,0	Be	0,1	0,1 - 1
Bi	0,1	<0,1	Nb	0,5	<0,5
Mo	0,1	<0,1	Sn	0,1	0,1 - 0,3
Cr	1	3 - 10	W	0,5	<0,5
Mn	1,0	1 - 3	Ba	3,0	10 - 30
Co	0,1	<0,1	K	50	1000 - 3000
Ni	0,1	0,1 - 0,5	F	50	200 - 400

Основные неорганические формы миграции некоторых элементов в гидрогеохимических полях

Гидротермальные изменения	Zn	Cu	Pb	Ag	Mo
Пропилиты и вторичные кварциты	$Zn(SO_4)^{2-}$; Zn^{2+} ; $ZnSO_4$	Cu^{2+} ; $CuSO_4$	$PbSO_4$; Pb^{2+}	Ag^+	$HMoO_4^-$; MoO_4^{2-}
Грейзены	Zn^{2+} ; $ZnHCO_3$	Cu^{2+}	Pb^{2+}	Ag^+ ; $AgCl^0$	$HMoO_4^-$; MoO_4^{2-}

Продолжение табл. 20

Гидротермальные изменения	As	Be	Sn	W	Al	Ni
Пропилиты и вторичные кварциты	$H_2As_2O_4^-$; $HAsO_4^{2-}$	Be^{2+}	Sn^{4+}	HWO_4^-	Al^{3+} ; $AlSO_4$; $Al(SO_4)_2$	Ni^{2+} ; $NiSO_4$
Грейзены	$HAsO_4^{2-}$	Be^{2+} ; BeF^+	SnF_6^{2-}	WO_4^{2-}	$Al(OH)_3^0$; AlF^{2+}	Ni^{2+}

геохимическом поле которых наряду с сульфатами большую роль среди лигандов играет фтор, что приводит к фторидным комплексам некоторых элементов (алюминия, олова и бериллия).

ГИДРОГЕОХИМИЧЕСКИЕ ПОЛЯ РУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Рассматривая гидрогеохимические исследования в прикладном плане, необходимо изучить возможно более широкий перечень типов месторождений полезных ископаемых. Исходя из этих соображений и был взят за основу весь ряд эндогенного оруденения, рассеивающегося в пресных водах.

Гидрогеохимические поля гидротермальных месторождений

Наиболее распространенной, а также и удобной для настоящей работы является классификация, предложенная В.И. Смирновым в 1969 г., поскольку в ней удачно сочетаются и собственно классификация гидротермального оруденения, и характер последующих гипергенных процессов, которые происходят на месторождениях.

Именно гипергенные процессы прежде всего рассматриваются при формировании гидрогеохимических полей рудных месторождений.

*Гидрогеохимия гидротермальных месторождений
плутоногенного класса*

Образованию различных групп (парагенезисов) этого класса месторождений (кварцевой, сульфидной и карбонатной), являющихся продуктами единого процесса постагматической гидротермальной деятельности, способствовали различные активности основных химических компонентов рудоотложения. На ранней стадии этого процесса определяющим было формирование руд высокотемпературных оксидных соединений. С течением процесса усиливалась роль серы, что способствовало среднетемпературному сульфидному рудообразованию. Конец процесса протекал при увеличении активности углекислоты, что с понижением температуры приводило к низкотемпературной карбонатной стадии формирования руд. Общее течение процесса сопровождалось образованием трех перечисленных подклассов плутоногенных гидротермальных месторождений.

Подчеркнем еще одну особенность этого типа оруденения, важную для последующего изложения: для высокотемпературных руд кварцевого подкласса почти всегда можно найти все три стадии этого процесса (оксидную, сульфидную, карбонатную), разумеется, при преобладании первой. Для месторождений сульфидного подкласса прослеживаются уже две последних стадии (преобладает сульфидная), а месторождения карбонатного подкласса демонстрируют почти полное отсутствие оксидных и сульфидных руд. Это подтверждается механизмом гидротермального рудообразования, при котором снижение температуры и нейтрализация растворов, по мнению многих исследователей, являются основными причинами сброса рудных элементов гидротермальными растворами.

Другая важная особенность - тесная пространственная связь с интрузивными телами месторождений кварцевого подкласса и некоторая пространственная разобщенность интрузивов и рудных тел двух других подклассов.

Формирование гидрогеохимических полей месторождений перечисленных подклассов зависит от специфики процессов, определяющей формирование того или иного подкласса. Так, затруднен переход в воду компонентов оксидных руд кварцевого подкласса, тогда как сульфидные руды вследствие окисления серы в зоне гипергенеза разлагаются, активно изменяют среду и поставляют в природные воды значительные концентрации рудных элементов - халькофилов, хорошо мигрирующих в кислых средах. Карбонатные руды также активно формируют условия для миграции элементов (карбонатные среды), но препятствуют водной миграции халькофильных элементов в катионной форме. Однако элементы, формирующие прочные карбонатные комплексы (U, Th, TR), получают дополнительные возможности стабилизации своего растворимого состояния.

Тот факт, что для кварцевого подкласса хотя и в меньшей

степени характерны минералы сульфидной и карбонатной стадий, позволяет ожидать весьма большое разнообразие компонентов гидрогеохимического поля, которое еще более увеличивается за счет элементов, перераспределяющихся при становлении интрузии, с которой связано данное месторождение.

Гидрогеохимические поля рудных месторождений кварцевого подкласса. Главные рудные минералы месторождений этого подкласса: касситерит, вольфрамит, шеллит, молибденит, висмутин, самородный висмут, золото, арсенопирит.

Из жильных минералов присутствуют кварц, флюорит, хлорит, серицит, турмалин, полевые шпаты. Вмещающие породы подвергнуты интенсивным высокотемпературным гидротермальным изменениям, прежде всего - окварцеванию, а также хлоритизации, турмалинизации, серицитизации. Наши выводы базируются на изучении широкого круга компонентов в водах кварц-касситеритовых, кварц-вольфрамитовых и кварц-молибденитовых месторождений, а также литературных данных.

Гидрогеохимические исследования месторождений данного подкласса достаточно многочисленны. Их проводили Ю.Ю. Бугельский, Н.И. Ениксев, В.Н. Макаров, С.Р. Крайнов и др., однако исследования часто ограничены изучением узкого круга рудных элементов.

Перечислим основные геолого-геохимические факторы, влияющие на формирование гидрогеохимического поля этих месторождений:

1) тесная связь оруденения с многофазными интрузивными телами кислого ряда и тяготение оруденения к контактам интрузива, с которым оно связано;

2) многокомпонентность оруденения и, в частности, обычная зараженность его сульфидными минералами в той или иной степени;

3) значительная высокотемпературная гидротермальная проработка вмещающих пород и приконтактовых (в особенности апикальных) частей интрузии;

4) преобладание неактивных вмещающих пород и рудной минерализации, формирующих околонеутральную обстановку в природных водах;

5) наличие многочисленных проницаемых разломов как в интрузиве, так и в экзоконтакте.

Перечисленные факторы создают комплекс характеристик химического состава воды, общий для всех месторождений кварцевого подкласса.

Как правило, воды описываемых месторождений имеют околонеутральный или слабокислый pH и гидрокарбонатно-хлоридный кальциево-натриевый состав вод, особенно хорошо проявляющийся в условиях горноскладчатых областей. При этом натрий и хлор формируют часто отчетливые гидрогеохимические аномалии (кварц-уранинит-редкометальные рудопроявления Дальнего Востока). В аридных районах и платформенных областях эти

Таблица 21

Аномальные концентрации компонентов в гидрогеохимических полях гидротермальных плутогенных месторождений кварцевого подкласса, мкг/л

Минеральные типы (месторождения и рудопроявления)	Zn	Cu	As	Sn	Mo	W	Bi	U	F
Касситерит-вольфрамитовое (Северо-Восток)	$\frac{0,1-32}{7}$	$\frac{2-7}{3}$	$\frac{3-10}{3}$	$\frac{0,5-10}{1,5}$	$\frac{0,1-0,5}{0,5}$	$\frac{0,5-3}{0,5}$	Н.о.	-	-
Касситеритовое (Дальний Восток)	$\frac{0,1-10}{1,5}$	$\frac{1-10}{3}$	$\frac{3-3}{3}$	$\frac{0,5-5}{0,5}$	Н.о.	Н.о.	Н.о.	-	-
	$\frac{0,1-300}{3}$	-	Н.о.	$\frac{0,5-3}{1}$	$\frac{0,1-0,5}{0,1}$	Н.о.	Н.о.	-	-
Уранинит-редкометальное (Дальний Восток)	$\frac{0,1-35}{5}$	$\frac{1,5-3}{1,5}$	$\frac{3-7}{3}$	$\frac{0,5-1}{0,5}$	$\frac{0,5-1}{0,5}$	Н.о.	Н.о.	$\frac{1-10}{3}$	1200
	$\frac{0,1-15}{1}$	$\frac{1-1}{1}$	-	Н.о.	$\frac{0,1-1}{0,5}$	Н.о.	Н.о.	$\frac{1-5}{1}$	-
Вольфрамитовое (Дальний Восток)	$\frac{0,1-30}{3}$	Н.о.	$\frac{3-3}{3}$	Н.о.	$\frac{0,5-3}{0,5}$	Н.о.	Н.о.	-	-
Вольфрамит-висмутин-берилл-молибденитовое (Дальний Восток)	$\frac{0,1-25}{3}$	$\frac{0,5-7}{0,5}$	$\frac{0,3-4}{1}$	$\frac{0,5-3}{1}$	$\frac{0,5-100}{3}$	$\frac{3-10}{3}$	$\frac{0,5-1}{0,5}$	Н.о.	300
Редкометальное (Средняя Азия)	Н.о.	$\frac{1-15}{2}$	$\frac{1-3}{1}$	$\frac{0,1-0,5}{0,1}$	Н.о.	$\frac{3}{3}$	Н.о.	Н.о.	600-1000

Минеральные типы (месторождения и рудопоявления)	Be	Ti	V	Ga	Zr	Y	Yb	Sc	SO ₄ ²⁻	Pb
Касситерит-воль- фрамитовое (Север- но-Восток)	$\frac{0,1-0,5}{0,1}$	-	-	-	-	-	-	-	$\frac{12000-25000}{20000}$	$\frac{0,5-3}{1}$
Касситеритовое (Дальний Восток)	$\frac{0,1}{0,1}$	$\frac{30-70}{70}$	Н.о.	$\frac{0,5}{0,5}$	Н.о.	$\frac{3}{3}$	$\frac{0,5}{0,5}$	-	Н.о.	Н.о.
	$\frac{0,1-0,5}{0,1}$	$\frac{70-300}{700}$	$\frac{0,1-10}{-}$	-	Н.о.	Н.о.	Н.о.	-	$\frac{6000-16000}{12000}$	$\frac{0,5-7}{0,5}$
Уранинит-редкоме- тальное (Дальний Восток)	$\frac{0,1-10}{0,5}$	$\frac{70-300}{300}$	$\frac{0,1-3}{1}$	$\frac{0,5-3}{3}$	$\frac{0,5-1}{1}$	$\frac{3}{3}$	$\frac{0,5-1}{0,5}$	-	$\frac{4000-8000}{4000}$	$\frac{1}{1}$
	$\frac{0,1-0,5}{0,1}$	$\frac{70-100}{100}$	$\frac{0,1-1}{0,1}$	$\frac{0,5-1}{1}$	$\frac{0,5}{0,5}$	$\frac{3}{3}$	$\frac{0,5}{0,5}$	-	Н.о.	Н.о.
Вольфрамитовое (Дальний Восток)	$\frac{0,5}{0,5}$	$\frac{70-300}{100}$	$\frac{0,1-1}{1}$	$\frac{0,5}{0,5}$	$\frac{0,5}{0,5}$	Н.о.	Н.о.	-	Н.о.	$\frac{5-10}{5}$
Вольфрамит-висмут- тин-берилл-молиб- денитовое (Даль- ний Восток)	$\frac{0,1-3}{0,5}$	$\frac{70-100}{100}$	$\frac{0,1-1}{1}$	$\frac{0,5-1}{1}$	$\frac{0,5-1}{1}$	$\frac{3}{3}$	$\frac{0,5}{0,5}$	-	$\frac{4000-12000}{6000}$	$\frac{1-7}{1}$
Редкометальное (Средняя Азия)	$\frac{0,1-0,5}{0,1}$	$\frac{30-100}{70}$	$\frac{0,1-3}{1}$	$\frac{0,5-3}{1}$	$\frac{0,5-3}{3}$	-	-	$\frac{1-3}{1}$	Н.о.	Н.о.

П р и м е ч а н и е. В числителе - предел значений; в знаменателе - модальные значения.

аномалии могут не проявиться вследствие процессов континентального засоления или других процессов, формирующих повышенные концентрации натрия и хлора в водоносном горизонте.

Гидрогеохимические поля месторождений кварцевого подкласса отличаются значительным комплексом элементов, присутствующих в аномальных количествах (табл. 21). Несмотря на незначительное превышение над фоном (или чувствительностью анализа), аномальные концентрации, вследствие наличия неактивных вмещающих пород, распространяются на довольно значительные расстояния от рудных тел - 1000 м и более (для водных потоков рассеяния). И, таким образом, поле целиком достаточно контрастно проявлено на фоне химического состава вод терригенных толщ.

Корреляционный анализ показал, что в результате тесного пространственного взаимоотношения всего комплекса элементов в гидрогеохимическом поле месторождений кварцевого подкласса часто формируются многосоставные парагенетические группы элементов, выделяющиеся весьма значительными корреляционными связями $K_{\text{корр}} > 0,6-0,7$ (табл. 22).

Максимальные концентрации элементов в гидрогеохимических полях кварц-касситерит-вольфрамитовых месторождений (Дедовогорское, Ангатуйское) приведены ниже.

Элемент	W	Mo	Sn	Zn	F	As	Be	Li	Rb
Содержание, мкг/л	50	10	2	200	2500	10 000	0,7	100	5

Для гидрогеохимических полей гидротермальных плутоногенных месторождений кварцевого подкласса можно выделить несколько групп элементов.

1. Группа литофильных элементов, прежде всего элементов-комплексобразователей, связанная с развитием в пределах месторождений гранитоидных интрузивных тел (Ti, Al, V, Ga, Zr, Y, Yb, Be, Sn, Li). В этой группе можно выделить две подгруппы: подгруппу, проявляющуюся в гидрогеохимическом поле независимо от химического состава гранитов (Ti, Al, Ga, Zr, Y, Yb), и подгруппу, специфически связанную не только с

Таблица 22

Парагенетические группы рудных проявлений кварцевого подкласса (факторный анализ)

Рудные проявления	Парагенетические группы
Уранинит-молибденит-кварцевое	1. Ti, Zr, V, Ga, Be. 2. F, Be, U, Mo. 3. Zn, As, SO_4^{2-} , Be
Кварц-касситеритовое	1. Al, Ti, Ga, Zr, V, Ba, Ni. 2. Sn, Mn, As

гранитоидным типом интрузивного тела как таковым, но и конкретно с оруденением кварцевого подкласса (Be, Sn, Li) (табл. 23).

Причем в случае участия олова, лития или бериллия в рудном процессе (для оловоносных, литиеносных или бериллоносных гранитов) эти элементы обособливаются с группой рудных элементов (имеются в виду не столько промышленные концентрации, сколько резкое увеличение элемента непосредственно в рудном теле).

2. Группа халькофильных элементов, связанная с развитой на месторождениях кварцевого подкласса сульфидизацией (Zn, Cu, Mo, As, реже Pb).

3. Группа рудных элементов в гидрогеохимическом поле месторождений кварцевого подкласса в зависимости от конкретного минерального типа месторождения (W, Bi, U, Au, Sn).

4. Отдельно отметим группу галогенов (F, Cl), наличие которых на месторождении, а следовательно, и в гидрогеохимическом поле определяется составом гидротермальных растворов.

Формы водной миграции элементов в данном случае определяются концентрациями компонентов-лигандов в условиях

Таблица 23

Комплекс элементов, подчеркивающих специфику конкретного месторождения кварцевого подкласса

Месторождение	Природные условия (климат, рельеф)	Комплекс специфических элементов в водах	Полный комплекс
Уран-редкометальное	Гумидный, горный	U, Sn	Al, Ti, V, Ga, Zr, Y, Yb, Be, Mo, F, Cl, Na, Cu, Zn, As, Sn
Кварц-золотое		Au, Ag	Ti, V, Ga, Zr, Be, Cu, Zn, Fe, Mn
Кварц-касситеритное	То же	Sn	Al, Ti, V, Ga, Y, Yb, Mo, As, Zn
Урановое	"	U	Ti, V, Zr, Mo, F, Y, Zn
Касситерит-вольфрамитовое	"	Sn, W	Ti, V, Ga, Y, Be, Mo, Zn, Cu
Касситерит-шеелит-вольфрамитовое	Аридный, горный	Sn, W, Bi	Al, Ti, V, Ga, Zr, Sc, Cu
Касситерит-вольфрамитовое	Гумидный (наличие мерзлоты), горный	Sn, W	Al, Ti, V, Ga, Zr, Be, Yb, Zn, Cu

Формы миграции основных рудных элементов в водах
(по Б.А. Колотову, А.М. Эленбогену,

Общие гидрогеохимические условия месторождений	Zn	Cu	Sn
Гумидные горные районы. Минерализация воды до 0,3 г/л. Тип воды гидрокарбонатно-кальциевый; фтор-ион до 2 мг/л; pH от 6,5 до 7,5	Zn^{2+} ; $ZnHCO_3^+$	Cu^{2+} ; $CuHCO_3^+$; $CuCO_3^0$	$SnOH^{3+}$; SnF_3^+
Аридные области. Минерализация воды до 1 г/л. Тип воды хлоридно-гидрокарбонатный, натриево-кальциевый; pH от 6,8 до 7,8	Zn^{2+} ; $ZnSO_4^0$	$CuCO_3^0$; $Cu(CO_3)_2^{2-}$; Cu^{2+}	$SnOH^{3+}$; SnF_6^{3-} ; SnF_3^+

близнейтральной среды и относительно невысоких значений ОВ-потенциала (≈ 300 мВ). В гумидных зонах с пресными водами, в пределах месторождений концентрации основных лигандов-макрокомпонентов невелики ($Cl^- < 50$ мг/л, $SO_4^{2-} < 10$ мг/л, CO_3^{2-} - нет). В указанных условиях, как показывают расчеты, будут формироваться относительно простые формы существования элементов в водах: медь, цинк и свинец в основном в виде Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} и частично в виде гидрокарбонатных комплексов, вольфрам, молибден, мышьяк - в виде соответственно вольфрамат-молибдат- и арсенат-ионов, золото скорее всего в виде гидроксокомплексов и т.д. (табл. 24).

Специально нужно отметить концентрации в водах этих месторождений фтора - весьма сильного адденда, определяющего наличие фторкомплексов олова, бериллия и алюминия. Миграция Вi в данной обстановке происходит, по мнению Н.И. Еникеева, в форме BiO^+ , а также BiF_n^{3-n} .

Формы существования этих элементов претерпевают некоторые изменения в том случае, когда месторождение разрушается в условиях аридного климата, где вследствие повышенной минерализации воды увеличиваются концентрации всех анионно-лигандов. Расчеты показывают, что в этой обстановке катионы-халькофилы приобретают частично форму сульфатных (Zn), карбонатных (Ca) или гидроксокомплексов (Pb).

При наличии в водах органики, что характерно для северных гумидных областей, часть элементов формирует прочные органические комплексы, которые изучены пока чрезвычайно слабо.

Гидрогеохимические поля гидротермальных плутогенных месторождений сульфидного подкласса. На месторождениях этого подкласса (парагенезиса) главными рудными минералами являются сфалерит, галенит, аргентит, пирит, халькопирит, арсенопирит, пирротин, антимонит, арсениды и сульфоарсениды

плутогенных месторождений кварцевого подкласса
С.Р. Крайнову, Н.И. Еникееву)

Таблица 24

Mo	W	Bi	As	Au	Be
$HMoO_4^-$; MoO_4^{2-}	WO_4^{2-}	BiO^+ ; BiF_2^+	$H_3AsO_3^0$; $H_2AsO_4^-$; $HAsO_4^{2-}$; $H_2AsO_3^0$	$AuOH^0$	BeF^+ ; BeF_2^0 ; Be^{2+}
MoO_4^{2-}	WO_4^{2-}	$BiCl_2^+$; $BiCl_6^{3-}$	$HAsO_4^{2-}$; AsO_4^{3-}	$AuOH^0$	BeF^+

Ni, Co, Fe, барит, касситерит, настуран, другие встречаются реже. Основные жильные минералы - кварц, полевые шпаты, барит, карбонаты.

Геолого-геохимические условия месторождений сульфидного подкласса отличаются от условий оруденения кварцевого подкласса. Отметим основные из них, влияющие на формирование гидрогеохимических полей.

1. Отсутствие тесной связи с многофазными и крупными интрузиями кислого ряда при наличии пространственной связи с малыми интрузиями разного состава, локализующимися чаще за пределами контуров рудного поля.

2. Резкое преобладание сульфидных минералов (даже если основной полезный компонент представлен оксидными соединениями - касситеритом, например). Поздние карбонатные стадии практически непродуктивны.

3. Преобладание неактивных вмещающих пород, создающих околонейтральную среду, при наличии окисляющихся руд, понижающих pH в водах рудного поля.

В связи с интенсивными процессами окисления сульфидов воды месторождений имеют пониженный pH (3-3,5), повышенный ОВП до 600 мВ и сульфатно-гидрокарбонатный кальциевый состав. Карбонатное равновесие сдвигается в сторону формирования свободной углекислоты за счет уменьшения концентраций гидрокарбонат-иона. Если для гумидных стран сульфатность вод - аномальное явление, то в условиях аридного климата сульфатный фон повышен за счет интенсивного выщелачивания рассеянного в породах гипса настолько, что рудогенная аномальность по сульфату часто не ощущается.

Отсутствие тесной связи гидротермальных плутогенных месторождений сульфидного парагенезиса с интрузивными породами приводит к тому, что в гидрогеохимическом поле мес-

торожений отсутствует комплекс элементов, связанный с выветриванием апикальных и приконтактовых частей интрузивных тел (Al, Ti, V, Ga и др.).

Иногда бериллий (неизменный компонент этого комплекса) встречается в аномальных концентрациях в связи с благоприятными условиями накопления его в кислых водах.

Тем не менее гидрогеохимическое поле комплекса литофильных элементов, как правило, можно обнаружить за пределами контуров рудного месторождения, где оно связано с малой интрузией или полем гидротермального изменения пород, развитого вокруг интрузии глубинного типа. В пределах месторождения на самом рудном поле чрезвычайно контрастно выявлено гидрогеохимическое поле халькофильных и сидерофильных элементов (прежде всего цинка, меди, мышьяка, железа, часто свинца, серебра, никеля, кобальта), а также основного компонента руд, хотя бы и не связанного с серой (Sn, U). Реже встречаются Mn, Bi, Ba, Sb, Cd, Hg, Mo.

Гидрогеохимические поля месторождений сульфидного подкласса среди прочих выделяются высокой контрастностью содержания халькофильных элементов, в особенности цинка, меди

Таблица 25

Комплекс элементов в гидрогеохимическом поле плутоногенных месторождений сульфидного подкласса

Месторождения	Специфические элементы в гидрогеохимическом поле, присущие конкретному типу оруденения	Комплекс рудных элементов, проявляющийся в гидрогеохимических полях независимо от типа оруденения	Другие элементы в гидрогеохимическом поле, информативная роль которых неясна
Касситерит-силкатные Кавалеровского рудного района (12 месторождений, Дальний Восток)	Sn, Be	As, Zn, Cu, Pb, SO ₄ ²⁻	Ni
Касситерит-сульфидные Арму-Иманского рудного района (9 месторождений, Дальний Восток)	Sn	As, Zn, Cu, Pb, SO ₄ ²⁻	Ag, Ba, Mn, Ni
Золотосурьмяные месторождения Якутии (по В.Н. Макарову)	Au, Sb	As, Zn, Cu, Pb	-

и мышьяка (табл. 25), Различаются концентрации элементов для отдельных гидродинамических зон гидрогеохимического поля (рудных, ореольных и фоновых) (табл. 26). Распределение элементов в гидрогеохимическом поле конкретных плутоногенных месторождений сульфидного подкласса, изученных на Дальнем Востоке, приведено в табл. 27.

Таким образом, в отличие от предыдущего подкласса (кварцевого) в гидрогеохимическом поле месторождений сульфидного подкласса круг элементов уже: в основном это халькофильные и в меньшей степени - сидерофильные элементы. Литофильные элементы, если и бывают развиты, то за счет увеличения миграционных способностей в кислых средах (бериллий). Однако, как правило, литофильные элементы формируют сопряженное гидрогеохимическое поле достаточно близко от месторождения, что связано с зональным прохождением рудоносного процесса, как это показано Ю.Н. Размахниным для оловоносных территорий Дальнего Востока.

Среди компонентов гидрогеохимического поля, как правило, отмечаются, с одной стороны, элементы, специфические только для определенного типа оруденения, а с другой - элементы, присутствующие в водах месторождений любых типов этого подкласса (Zn, Cu, As, Pb, SO₄²⁻).

Концентрации элементов в гидрогеохимическом поле месторождений сульфидного подкласса зависят прежде всего от интенсивности прохождения процессов окисления, а следовательно, от стадии формирования зоны окисления. Максимальными они будут для первой (сульфатной) стадии окисления, которая чаще всего встречается в горноскладчатых областях.

Концентрации элементов в гидрогеохимических полях различных типов гидротермальных плутоногенных месторождений сульфидного подкласса для первой (сульфатной) стадии окисления приведены в табл. 27. Очевидно, что по сравнению с кварцевым подклассом контрастность гидрогеохимического поля рассматриваемого подкласса резко возрастает за счет роста концентраций халькофильных элементов в водах.

Таблица 26

Концентрации некоторых элементов в пределах гидрогеохимического поля гидротермальных полиметаллических месторождений сульфидного состава (по Б.З. Зауташвили), мкг/л

Типы вод	Zn	Cu	Pb
Рудные	30 - 1000	10 - 800	5 - 10
Ореольные	30 - 400	3 - 10	2 - 20
Фоновые	20 - 30	2	2

Примечание. Спектральный анализ ореольных вод (в мкг/л): Mo - 1-5; Ag - 1,5, Cd - 1-5.

Характеристика гидрогеохимических полей гидротермальных

Тип месторождения и краткая характеристика структуры рудного поля	Минеральный состав руд	Компоненты, составляющие гидрогеохимическое поле	Фоновое содержание компонентов, мкг/л	Рудные	
				Содержания компонентов в рудных водах, мкг/л	
Полиметаллические в осадочных породах (по данным исследований 7 месторождений, 390 проб)	Сфалерит	Цинк	<1	500-5000	
	Галенит	Свинец	<2,5 Следы **	500-100 1-10	
	Халькопирит	Медь	<2 Следы	<100 10-100	
	Арсенопирит	Мышьяк	1 Следы	30-100 30-100	
	Пирротин	Молибден	1 Следы	5-30 1-5	
	Пирит	Сульфат-ион	<2000	<100 000	
	Сульфидно-касситеритовые в осадочных породах (по данным исследований 7 месторождений, 2400 проб)	Аргентит Молибденит (редко) Касситерит	Кроме того, Ag, Mn, Sb, Ni, Cd, Bi, Co Олово	- <0,5	- 10-100
		Галенит	Свинец	<2,5 Следы	10-30 10-70
		Сфалерит	Цинк	<1	500-5000
		Арсенопирит	Мышьяк	1 Следы	20-100 50-100
Халькопирит		Медь	<2 Следы **	<100 10-100	
Станиин Пирит		Сульфат-ион	<2000	<100 000	
Пирротин		Кроме того, Ag, Mn, Be	-	-	

* В числителе - результаты химического анализа, в знаменателе -
** Возможно заражение реактивов.

Фракционирование элементов по парагенетическим группам хорошо прослеживается по корреляционным связям на примере значительного оловорудного района (Дальний Восток). В выборке из 350 гидрогеохимических проб по более чем 15 силикатно-сульфидным оловянным месторождениям и рудопроявлениям и смежным территориям с развитием высокотемпературных гид-

плутоногенных месторождений сульфидного генезиса (Дальний Восток)

Кoeffициент выноса элемента из руд $K_{вын}$	Ореольные воды				
	Содержания *, мкг/л			Протяженность порога рассеяния, км	
	Максимальные	Минимальные	Модальные	в пределах приводораздельного ландшафта	в пределах придолинного ландшафта
0,53-1,58	800-1000	1-2	10-30	3-8	1,5-2
≈0,005	500-100 10-100	3 1	5 3	<3	<1
0,03-3,4	40-50 70	2-3 Следы-1	≈10 3	2,5-3	1-1,5
≈0,017	20 30	1-2 3	2-3 3	2-2,5	1-1,5
0,034-3,4	80-100 15	1 Следы-1	1-2 1	<2	<1
-	<25 000	2000-4000	6-8	3-6	1,5-2
≈0,005	- 30,0	- 0,5	- 1-3	<2,5	<1
≈0,005	≈10-20 70-100	2 1	5 3	<3	<1
0,5-2	300-500	1	10-30	3-10	1,5-2
0,15	20 10-30	1-2 3	2-3 3	2-2,5	1-1,5
0,3-3	40 30-70	2-3 1	10 3	2,5-3	1-1,5
-	<30 000	2000-6000	6000-8000	3-6	1,5-2

спектрального.

ротермалитов по корреляционным связям выделяются группы элементов: 1) Ti, V, Ga, Zr, Ba (со слабыми связями - Be, Cr); 2) SO_4^{2-} , As, Be, Y; 3) Sn, Pb, Cu, As.

Здесь следует отметить обособление группы элементов руд. Иногда рудный компонент, если он резко превалирует в рудах, вообще, как показал В.З. Рубейкин, отделяется от парагене-

тических групп, что связано с неравномерностью его распределения и высокой степенью локализации.

Интересно отметить, что для разных объектов исследований гидрогеохимического поля олово, по данным корреляционного анализа, в случае сульфидно-касситеритового оруденения присоединяется к группе халькофильных элементов, а на кварц-касситеритовых рудных полях или в пределах оловоносных гранитов - чаще к группе литофильных элементов, проявляя, таким образом, двойственный характер и разные свойства, связанные, как предположила Е.А. Киселева, с наличием диа- и парамагнитных его разновидностей. Формы миграции элементов в гидрогеохимических полях плутоногенных месторождений сульфидного подкласса определяются средой, которая создается в водах этого месторождения прежде всего окислением сульфидов: кислыми сульфатными водами с относительно высоким ОВП (до 600 мВ). При этом отмечается трансформация состояний элементов по мере удаления от центра рудного поля, поскольку происходит быстрая нейтрализация вод, понижение их ОВП и изменение химического состава за счет смешения с фоновыми водами. В результате образуются две зоны характерных состояний элементов: кислых рудных (ареальных) вод и близонейтральных ореольных вод. На границе между этими зонами "включается" карбонатный геохимический барьер (минералами, контролирующими концентрации халькофильных элементов в водах, становятся карбонатные минералы), снижаются концентрации рудных катионогенных элементов, изменяются их состояния в водах.

Гидрогеохимические поля гидротермальных плутоногенных месторождений карбонатного подкласса. Гидрогеохимических исследований месторождений этого типа практически нет. В нашем распоряжении имеются данные гидрогеохимического опробования лишь одного сидеритового рудопроявления, локализованного в виде карбонатных жил в долине р. Туркман в Гиндукуше. Тем не менее, по геологическим условиям развития месторождений подобного типа можно в общих чертах представить формирование гидрогеохимического поля месторождений этого подкласса.

Таблица 28

Концентрации компонентов (в мг/л) в гидрогеохимическом поле сидеритового проявления карбонатного подкласса (для Mn, Fe, Cu данные спектрального анализа концентратов SO_4^{2-} - нефелометрический анализ)

Компонент	Фон	Модальные	Максимальный
Марганец	3-5	5	15
Железо	<300	300-500	700
Медь	<0,5	0,5-1	1
Сульфат-ион	10-15	15-20	30

Примечание. Концентрация сульфат-иона дана в мг/л.

Геолого-геохимические условия плутоногенных месторождений карбонатного подкласса резко отличаются от таковых двух предыдущих подклассов и являются наиболее неблагоприятными для формирования контрастного гидрогеохимического поля: 1) отсутствие тесной связи этих месторождений с интрузивными комплексами приводит к отсутствию литофильных элементов в гидрогеохимическом поле этих месторождений; 2) преобладание карбонатных минералов при весьма слабом проявлении сульфидных и высокотемпературных оксидных минералов определяет ограниченный комплекс минеральных ассоциаций в рудах и развитие гидрогеохимического поля очень слабой контрастности при малом комплексе элементов (табл. 28); 3) наличие карбонатных пород, создающих карбонатные среды с высоким рН, активно препятствуют миграции рудных элементов в катионной форме.

Хотя ввиду ограниченности данных корреляционный анализ не проводился, можно говорить об ограниченных парагенетических группах элементов. По-видимому, наиболее тесно должны быть связаны железо и марганец, поскольку они связаны и пространственно, и по свойствам.

Основные выводы по гидрогеохимии гидротермальных плутоногенных месторождений таковы.

1. Комплекс элементов гидрогеохимического поля месторождений кварцевого генезиса определяется, с одной стороны, составом руд (главные рудные минералы представлены оксидными соединениями), включающим в подавляющем большинстве сульфидную вкрапленность, с другой - составом интрузивного тела (прежде всего приконтактной его части), с которым связано оруденение. Это определяет значительную широту комплекса, включающего различные группы геохимически родственных элементов. Превышение над фоном концентраций элементов достигает одного, иногда двух порядков, так как главные оксидные минералы руд слабо разлагаются в зоне гипергенеза, а количество сульфидов в рудах незначительно.

В гидрогеохимическом поле месторождений сульфидного парагенезиса комплекс элементов сужается и прежде всего представлен халькофильными элементами, концентрации которых превышают фоновые на несколько порядков. Однако гидрогеохимическое поле литофильных элементов-гидролизатов почти всегда можно обнаружить в непосредственной близости от месторождения. Эта часть структуры, по данным геологических наблюдений Ю.Н. Размахнина, связана с генерацией руд: именно отсюда осуществлялся вынос рудных элементов при рудообразовании.

Для гидрогеохимического поля месторождений карбонатного генезиса характерен наиболее бедный набор химических элементов. Следует также сказать о наименьшей изученности месторождений данного типа.

2. В гидрогеохимических полях гидротермальных плутоно-

генных месторождений прослеживается формирование парагенетических групп элементов, устанавливаемых эмпирически, а также с помощью корреляционного или факторного анализа. Состав этих групп определяется, с одной стороны, близостью свойств элементов, а с другой - их фактическим распределением в породах и характером процессов выветривания. Наиболее часто прослеживаются две группы элементов - литофильные (Ti, Al, V, Ca, Be, Zr и др.) и халькофильные (Zn, Pb, As и др.). Иногда выделяется группа сидерофильных элементов (Mn, Cr, Ni). Главный рудный элемент в зависимости от свойств и степени концентрируемости в рудах может присоединяться к той или другой группе, либо обособиться отдельно (в случае высокой локальности распределения).

В гидрогеохимических полях месторождений кварцевого парагенезиса наиболее четко выделяется группа литофильных элементов, слабее - группа халькофильных. Намечаются корреляционные связи не только внутри парагенетических групп, но и между элементами различных групп. В гидрогеохимических полях месторождений сульфидного парагенезиса наиболее четко намечается группа халькофильных элементов, слабее - группа литофильных элементов. Однако, если выборка проб захватывает малую интрузию вблизи месторождения, то группа литофильных (а часто и сидерофильных) элементов выделится отчетливо.

Месторождения кварцевого подкласса формируют нейтральные воды слабоокислительной обстановки (ОВП - 200-400 мВ), с незначительным (но аномальным) количеством сульфатов, иногда хлора и явно аномальными концентрациями фтора, тогда как месторождения сульфидного подкласса имеют, как правило, умеренно кислые сульфатные воды с преобладанием высоких ОВП (до 600 мВ), а карбонатного подкласса - умеренно щелочные гидрокарбонатные (с карбонат-ионом) воды (ОВП 200-300 мВ).

Как показывают расчеты, халькофильные элементы в водах месторождений кварцевого подкласса мигрируют в основном в форме простых ионов, в водах сульфидного подкласса трансформируются частично в сульфатные комплексы (в особенности в рудных водах), а в водах карбонатного подкласса значительную долю займут гидроксо- и карбонатные комплексы. Олово и бериллий в гидрогеохимических полях месторождений кварцевого подкласса мигрируют в виде простых ионов, гидроксо- и фторидных комплексов, в водах месторождений сульфидного подкласса - в виде свободного иона, а серебро независимо от подкласса месторождения - в виде Ag^+ и $AgCl$.

Гидрогеохимия месторождений вулканогенного класса

Условия формирования гидротермальных месторождений этого класса (в частности, малые глубины образования, резкий спад температуры и давления при возрастающей концентрации кислорода, наличие выраженных центров излияния и линейное рас-

положение этих центров и др.) накладывают достаточно ярко выраженную специфику на облик образующихся при гипергенном рассеянии гидрогеохимических полей этих месторождений.

Отметим основные особенности оруденения вулканогенного класса, влияющие на формирование их гидрогеохимических полей.

1. Чрезвычайно интенсивные гидротермальные изменения вмещающих пород: широко проявлены окварцевание, пропилитизация, алунитизация, каолинизация и др. Особо отметим интенсивный калиевый метасоматоз для некоторых рудных формаций этого типа.

2. Как показано различными исследователями, в частности, Е.А. Радкевич для Приморского вулканического пояса, эффузивы являются хорошим экраном при рудообразовании, вследствие чего зараженной рудными элементами оказывается значительная площадь.

3. Тяготение рудных концентраций к жерлам вулканов или их кальдерному обрамлению, создающее некое "центрирование" месторождений (и гидрогеохимических аномалий) по отношению к центрам излияний и линейное расположение этих центров, образующих общую структуру, включающую близлежащие поля.

4. Высокая активность серы при формировании как руд, так и гидротермальных изменений, что находит свое выражение в значительном присутствии сульфидных минералов, в особенности сульфидов железа (например, пиритовая фация вторичных кварцитов и связанных с ними руд).

Гидрогеохимические поля представлены несколькими группами элементов. Связь с субвулканами и интенсивной гидротермализацией обуславливает активное проявление группы литофильных элементов - гидролизатов. Группа халькофильных элементов выражена слабоконтрастными гидрогеохимическими аномалиями, которые охватывают значительные площади, показывая контуры целых рудоносных структур и объединяя гидрогеохимические поля нескольких месторождений (рис. 10). Непосредственно же рудные поля выделяются контрастными аномалиями рудных элементов. Золото в водах обнаруживается вблизи рудных тел.

Характеристика гидрогеохимических полей гидротермальных месторождений вулканогенного класса дается на примере близповерхностного золотосеребряного оруденения, изученного в пределах Охотско-Чукотского, а также Приморского вулканогенных поясов. Детальным гидрогеохимическим исследованиям подверглись структуры, вмещающие основные рудные месторождения этой природы. Причем одно золотосеребряное месторождение было открыто непосредственно гидрогеохимическими поисками. Другое было обнаружено в пределах пересечения субрегиональной субмеридиональной и широтной гидрогеохимических аномалий геологическими маршрутами.

Для гидрогеохимических полей месторождений данного типа характерно развитие кислых вод с рН обычно менее 6, а для центральных частей - менее 5.

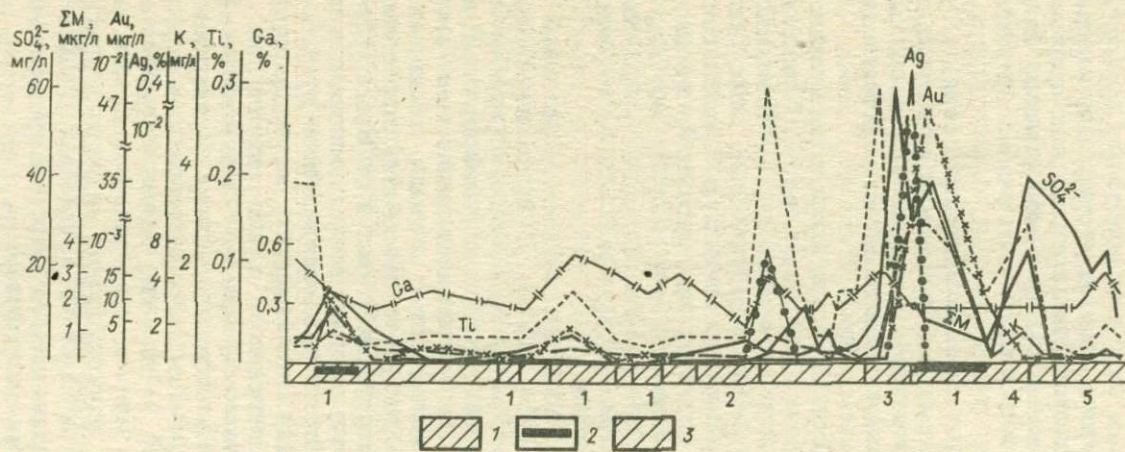


Рис. 10. Гидрогеохимический профиль рудоносных структур вулканогенного класса (золотосеребряное оруденение, Северо-Восток):

1 - гидротермально измененные породы (1 - адуляр-гидрослюдисто-кварцевая фация, 2 - карбонат-хлоритовая фация, 3 - вторичные кварциты, 4 - эпидот-хлоритовая фация); 2 - рудные тела; 3 - безрудные породы

В результате интенсивного процесса калишпатизации и наличия калиевых метасоматитов (переходные фации) в гидрогеохимическом поле присутствуют повышенные концентрации калия. Иногда увеличиваются содержания натрия в водах, хотя натриевый метасоматоз не характерен для этого типа руд.

Таким образом, на региональном фоне в основном гидрокарбонатных кальциевых вод с pH 6,8-7,4 в пределах рудных полей развиты гидрокарбонатно-сульфатные (иногда сульфатно-гидрокарбонатные) кальциево-натриевые (с повышенным содержанием калия) кислые воды.

В гидрогеохимическом поле одного из близповерхностных месторождений зафиксированы повышенные концентрации муравьиной и уксусной кислот - продуктов разложения органического вещества в рудах. В связи с этим не может не возникнуть вопрос о миграции рудных элементов в форме комплексных металлоорганических соединений.

Выше уже говорилось о региональной пропилитизации для этого типа руд. В водах она проявлена несколько повышенными концентрациями Al, V, Ga, Ti, изредка Ba, Zr. Спорадически встречаются повышенные концентрации рудных (Zn, Pb, Ag, Ni) элементов.

С приближением к переходным фациям (адуляр-гидрослюдисто-кварцевым), вмещающим оруденение (в особенности адуляр-кварцевой), резко увеличиваются концентрации как литофильных, так и халькофильных элементов. Параллельно контрастно возрастают содержания золота и калия. Таким образом, круг компонентов, формирующих гидрогеохимическое поле золотосеребряных месторождений, чрезвычайно широк (табл. 29-31).

Таблица 29

Комплексы элементов в подземных водах близповерхностных золотосеребряных месторождений, формирующих аномальные концентрации

Месторождение	pH	Микрокомпоненты	Микроэлементы		
			литофильные	халькофильные	сидерофильные
Эвенское	4,5-7,6	K, Na SO ₄ ²⁻	Ti, Ga, V Be, Sn, Ce	Zn, Cu, Pb Mo, As, Ag	Cr, Mn Ni
Кварцевый	6-7,5	K, Na, SO ₄ ²⁻	Al, Ti, Ca, V, Be, Y, Yb	Zn, Cu, Pb As, Ag, Au	Mn, Co
Карамкен	4,5-7,5	K, Na, SO ₄ ²⁻	Al, Ga, Ti, V, Be, Sn, Y, Yb	Zn, Cu, As, Mo, Au, Ag	Mn, Cr, Co, Fe
Дукат	5,1-7,2	K, SO ₄ ²⁻	Al, Ti, Ga, V, Be	Zn, Cu, As, Au, Ag	Mn, Cr, Co
Агатовское	6-7,4	K, SO ₄ ²⁻	Ti, Ga, V, Zr, Sn, Be	Zn, Cu, Mo, Au, Ag	Cr, Mn, Co

Гидрогеохимическая характеристика рудного поля Эвенского месторождения (участок Кварцевый)

Компонент	Фоновые содержания, мкг/л	Аномальное содержание, мкг/л		
		минимальное	максимальное	мода
<i>Рудные элементы</i>				
Золото	<0,003	0,003	0,7	~0,01
Серебро	<0,01	0,01-0,03	1,2	0,07
Цинк (полярор)	<0,1	Следы	-	-
Цинк (спектр)	<3	-	-	-
Кобальт	<0,5	0,5	1	0,5
Марганец	10-15	20	50	26
Медь	0,1-0,2	0,4	2	0,4 - 0,5
Свинец	<0,5	0,5	1	0,5
Мышьяк	<0,5	0,5	1,5	0,75
Сульфат-ион	<2000	2000	40 000	12 000

Элементы, связанные с фациями гидротермалитов, развитых на месторождении

Калий	100-400	500	1500	700
Натрий	200-3000	2000	4000	2000
Алюминий	1000	2000	7000	3000
Титан	100	100	300	200
Ванадий	Н.о.	0,5	1	0,5
Галлий	Н.о.	0,5	0,5	0,5
Бериллий	<0,1	0,1	0,5	0,1-0,2

Специально отметим накопление золота во льду вблизи рудных тел, которое изучалось на объектах с развитыми многолетнемерзлыми породами. Действительно, наибольшие концентрации этого элемента на месторождении, как правило, наблюдались в твердой фазе воды (ледяных корочках, прожилках и т.д., табл. 32), что открывает возможности для обнаружения рудных тел на перспективных участках методом опробования ледяных образований.

Обобщенная характеристика гидрогеохимического поля гидротермальных месторождений вулканогенного класса приведена в табл. 33.

Эмпирически и с помощью статистической обработки для гидрогеохимических полей этого типа оруденения наблюдается разделение элементов по парагенетическим группам (табл. 34).

Прежде всего, выделяется универсальная группа литофильных элементов-комплексообразователей (Ti, Al, Ga, V); в случае проявления липаритовой магмы к этой группе добавляются элементы Be, Y, Yb; в случае андезитовой магмы - появляются сидерофильные (Cr, Ni, реже Co), которые иногда выделяются в самостоятельную парагенетическую группу. Наряду с группой

Содержания микроэлементов в водах рудного поля Дальнего Востока, мкг/л

Компонент	Чувствительность анализа	Фоновые содержания	Аномальное содержание		
			минимальное	максимальное	мода
<i>Рудные элементы</i>					
Золото	0,003	<0,003	0,003	1	$n \cdot 10^{-2}$
Серебро	0,01	<0,01	0,01	0,5	$n \cdot 10^{-2}$
Цинк (Σ Me)	0,1	<0,1	Следы-0,2	4-5	0,3-0,4
Цинк (спектр)	3	<3	3	4-5	3
Кобальт	0,5	<0,5	0,5	1	0,5
Марганец	1-3	10-15	15-20	50	30
Медь	0,1	0,1-0,2	0,2-0,3	1-2	0,5-1
Свинец	0,5	0,5	0,5	1	0,5
Мышьяк	0,5	<0,5	0,5	<5	1-2
Сульфат-ион	2000	2000	3000	40 000	12 000

Элементы, связанные с фациями гидротермалитов, развитых на месторождениях

Калий	100	100-400	500	2000	600
Натрий	100	200-3000	2000	13 000	3000
Алюминий	10-20	<1000	2000	<10 000	3000
Титан	1-3	<100	100	300-400	200-300
Ванадий	0,5	Н.о.-0,5	0,5	1-2	0,5-1
Галлий	0,5	<0,3	0,3	1	0,3-0,4

Таблица 32

Характеристика золотоносности льда на близповерхностных золотосеребряных месторождениях, мкг/л

Месторождение	Лед вблизи рудного тела	Иней на стенках штольни	Остаточный после зимы фирн на рудном поле
Карамкен	30; 40	0,007	-
Эвенское	0,4; 1,7; 4	-	0,007; 0,01
Дукат	0,024; 0,15; 0,8; 1,2; 4; 0,4	-	-

Примечание. Фон на всех месторождениях составляет <0,005 мкг/л.

литофильных элементов выделяется группа рудных элементов-халькофилов (Zn, Co, Cu, Ag, As). Наиболее значительно-обособление пары Au - K, и это обособление проявляется тем теснее, чем ближе к руде расположена выборка проб.

Неорганические состояния рудных элементов рассчитывались,

Обобщенная характеристика гидрогеохимического поля гидротермальных вулканогенных месторождений
(Северо-Восток и Дальний Восток)

Компоненты	Концентрации, мкг/л					Протяженность ореолов, км	
	Фон	Рудные воды	Ореольные воды			Приводораз- дельный ландшафт	Придолинный ландшафт
			Максимальные	Минимальные	Модальные		
<i>Близповерхностные золотосеребряные месторождения *</i>							
Золото	<0,005	<i>n</i>	1	0,003	$n \cdot 10^{-2}$	0,4-0,7	0,1-0,4
Серебро	0,01	$n \cdot 10^{-1} - 5$	1,2	0,01	0,07	1	0,1-0,5
Цинк	<0,1	10-30	4-5	0,1	0,3-0,5	1-3	1,0-1,5
Медь	0,1-0,2	1-5	2	0,2	$n \cdot 10^{-1}$	<1	0,4-0,5
Мышьяк	0,5	1-10	5	0,5	1-2	<1	0,1-0,5
Марганец	3-1	20-100	50-60	15-20	25-30	<1	0,5-0,7
Кобальт	<0,5	1-5	1	0,5	0,5	0,5-0,7	0,3-0,5
Сульфат-ион	2000-1000	20 000-100 000	40 000	4000	12 000-16 000	1-3,5	1-1,5
Титан	20-70	100-500	300-400	70-100	100-200	0,5-1	0,3-0,5
Алюминий	100-300	1000-10 000	<10 000	2000	3000	0,5-1	0,3-0,7
Галлий	<0,3	0,3-1	1	0,3	0,3	0,3-0,7	0,2-0,5
Бериллий	<0,1	0,1-1	0,5	0,1	0,1-0,2	0,5-0,7	0,3-0,5
Ванадий	<0,5	0,5-3	0,5-1	0,5	0,5	-	0,2-0,5
Калий	100-400	1500-2000	2000	-	-	-	-
<i>Алунитовые залежи во вторичных кварцитах **</i>							
Алюминий	1	-	1500	1000	1000	1	1
Сульфат-ион	<2000	<300 000	<30 000	2000-4000	10 000-12 000	<3	<1,5
Цинк	<0,5	-	30	Следы	1-3	<3	<1,5

* Характерные парагенетические группы: 1. Ti, Al, Ga, V, Zr, (Cr, Ni) (Y, Yb, Be); 2. Zn, Ag, Cu, SO_4^{2-} ; H^+ (Co, As, Mn); 3. Au, K. Кроме того, на данных месторождениях встречаются: Ni, Fe, Pb, Y, Yb, Zr, Sn.

** Кроме того, встречаются элементы: Cu, As, Ti, V, Ga, Zr.

Таблица 34

Парагенетические группы элементов в гидрогеохимических полях гидротермальных золотосеребряных месторождений вулканогенного класса, выявленные корреляционным анализом

Месторождение	Парагенетические группы элементов
Эвенское	1. Ti, Ga, V, Ni, Cr. 2. Zn, SO_4^{2-} , Co, H^+ . 3. Mn, Ag, Ba, Sr. 4. K, Au
Агатовское	1. Ti, V, Ga, Y, Cr, Zr. 2. Cr, Ni, Cu, Mn. 3. SO_4^{2-} ; H^+ . 4. Au. 5. Ag
Карамкенское	1. Al, Ti, Si, Be, Ga, V. 2. Fe, Mn, Zn, SO_4^{2-} , As, Ag. 3. Au.

Таблица 35

Неорганические состояния рудных элементов в гидрогеохимических полях месторождений вулканогенного класса

Зона гидрогеохимического поля	Zn	Cu	Fe	Mn	Ag	Au
Ареал - рудные воды	Zn^{2+} ; $ZnHCO_3^+$; $ZnSO_4^0$	Cu^{2+} ; $CuHCO_3^+$; $CuCO_3^0$	Fe^{2+} ; $FeHCO_3^+$; $Fe(OH)_3^0$	Mn^{2+} ; $MnHCO_3^+$	Ag^{2+} ; Ag - органические комплексы	$AuOH^0$; Au - органические комплексы
Ореол - ореольные воды	Zn^{2+} ; $ZnHCO_3^+$	$CuCO_3^0$; Cu^{2+}	$Fe(OH)_3^0$; Fe^{2+}	Mn^{2+} ; $MnHCO_3^+$	Ag^+	$AuOH^0$

Таблица 36

Результаты разрушения органических комплексов серебра

Способ анализа	Проба 1, мкг/л	Проба 2, мкг/л
Прямое определение Ag с дитизином	0,5	5
Определение с предварительным разрушением персульфатом аммония	0,5	5
Определение с предварительным разрушением ультрафиолетом	3	30

исходя из описанных условий, и показаны в табл. 35. Они примерно соответствуют состояниям в ореольных водах плутоногенных месторождений сульфидного парагенезиса. Что касается органических лигандов, то они, как показали эксперименты, могут быть активными комплексообразователями (табл. 36).

Гидрогеохимия телетермальных (экзогенно-гидротермальных, стратиформных) месторождений

Основными особенностями этого типа месторождений, влияющими на формирование его гидрогеохимического поля, являются огромные площади (иногда до нескольких сотен квадратных километров), занимаемые оруденением, и преимущественно сульфидный состав рудных тел - пластов и линз массивных и прожилково-вкрапленных руд. Это приводит к тому, что гидрогеохимические поля месторождений занимают огромные пространства, четко проявляясь даже в крупных поверхностных водотоках (вплоть до рек). В пределах рудоносных структур, выходящих на поверхность, фиксируются гидрогеохимические аномалии основных рудных элементов, превышающие фон на несколько порядков. Перечень компонентов ограничен, как правило, элементами-халькофилами.

Процесс окисления сульфидов в гипергенной зоне накладывает основные специфические черты на подземные воды телетермальных (стратиформных) месторождений. Рудные воды кислые ($\text{pH} < 4$), исключительно сульфатные, преимущественно кальциевые или смешанного катионного состава, с большим количеством железа, цинка, меди, мышьяка, в меньшей степени - свинца и серебра. На границе рудных и ореольных вод при нейтрализации первых активно проявлены процессы аутигенного минералообразования, прежде всего гидроксидов железа, гипса, а также вторичных свинцовых минералов, карбонатов меди. Все это сопровождается сорбционными процессами, в особенности на выпадающих гидроксидах и тонком взвешенном материале водных потоков.

Гидрогеохимией стратиформных месторождений занимались А.А. Бродский, И.И. Пищерева, Г.И. Климов, В.З. Зауташвили, А.С. Заболотнов. Наиболее широкие гидрогеохимические исследования последнего времени проведены А.С. Заболотновым на медно-свинцово-цинковых месторождениях Южного склона Большого Кавказа.

Для района характерно развитие гидрокарбонатных и гидрокарбонатно-сульфатных кальциевых вод, околонеutralных ($\text{pH} - 6,0-7,5$) с минерализацией до 0,3 г/л. В пределах месторождений общая минерализация может повышаться до 0,7 г/л, а воды становятся сульфатно-гидрокарбонатными и кислыми ($\text{pH} < 5$).

Для вод установлена вертикальная зональность физико-

Концентрации рудных элементов (в мкг/л) в рудных водах месторождений
(по А.С. Заболотнову)

Месторождение	Zn	Pb	Co	Ni	Mn	Cu
Филизчайское	360-540	40-50	3-10	1-10	<500	30-280
Жихихское	200-250	20-40	1-2	1-3	250-350	50-75

Примечание. Мышьяк не определялся.

Обобщенная гидрогеохимическая характеристика стратиформных месторождений
Южного склона Большого Кавказа (по материалам А.С. Заболотнова)

Элемент	Концентрации в природных водах, мкг/л			Протяженности водных потоков рассеяния, км
	Фон	Рудные воды	Ореольные воды	
Цинк	1-3	$(10^2 \div 10^3)n$	$(10 \div 10^2)n$	n
Медь	0,5-1	$(10 \div 10^2)n$	$(1 \div 10)n$	n
Свинец	0,5-1	$n \cdot 10$	$(1 \div 10)n$	n
Кобальт	Н.о.	$(10^{-1} \div 1)n$	Н.о.	-
Серебро	0,05	$(10^{-2} \div 10^{-1})n$	$n \cdot 10^{-2}$	1-2
Марганец	1-3	$n \cdot 10^2$	$(1 \div 10)n$	n
Никель	0,5-1	n	1-5	n
Сурьма	Н.о.	$(10^{-1} \div 1)n$	$n \cdot 10^{-1}$	<1
Барий	3-5	n	n	<1

химических условий (ОВП и рН), что имеет значение для водного рассеяния рудных элементов в вертикальном разрезе. А.С. Заболотновым выделено четыре зоны разной степени водообмена:

- 1) поверхностных вод и инфильтрации: $pH_{cp} = 6,3$; $ОВП_{cp} = 371$ мВ;
- 2) активного водообмена: $pH_{cp} = 6,19$; $ОВП_{cp} = 270$ мВ;
- 3) затрудненного водообмена: $pH_{cp} = 7,03$; $ОВП_{cp} = 157$ мВ;
- 4) весьма затрудненного водообмена (определена по составу восходящих источников): $pH_{cp} = 7,7$; $ОВП_{cp} = -221$ мВ.

Таким образом, сверху вниз ухудшаются условия для водной миграции халькофильных элементов.

Верхние и нижние горизонты различаются также видами микроорганизмов; для верхних характерно развитие бактерий, окисляющих серу (*Th. ferroxidans*, *Th. thiooxidans*), тогда как для нижних выявлены тионовые и сульфатвосстанавливающие, что говорит о значительной разнице ОВП для вод верхних и нижних горизонтов.

В рудных водах, прежде всего в пределах окисляющихся руд, обнаружены в аномальных количествах медь, свинец, цинк, кобальт, марганец, никель (табл. 37).

В ореольных водах месторождений этого типа, по данным А.С. Заболотнова, наиболее четко фиксируются четыре элемента: цинк, медь, свинец и марганец. Кроме того, в повышенных концентрациях встречаются барий, никель и серебро (табл. 38).

Дефицит гидрокарбонат-иона и аномальные количества сульфатного иона в ореольных водах использованы А.С. Заболотновым в качестве поискового признака как отношение $\text{SO}_4^{2-}/\text{HCO}_3^-$. Контур значений этого отношения ограничивает гидрогеохимическое поле месторождений, внутри которого расположены аномальные концентрации других компонентов.

Гидрогеохимические поля магматических месторождений

Из магматических месторождений наиболее обширна и изучена группа ликвационных месторождений, формирующаяся при разделении магматического расплава на сульфидную и силикатную составляющие. Изучены также раннемагматические, когда полезные компоненты являются продуктами ранней кристаллизации, и позднемагматические, когда рудные элементы переходят в твердую фазу после того, как основной массив уже раскристаллизовался.

Магмы обычно бывают ультраосновными, основными или щелочными. Наиболее значительны среди магматических месторождений медно-никелевые, хромитовые, титаномагнетитовые, алмазные и графитовые, а также руды платиноидов, танталониобатов и руды редкоземельных элементов. Рудные тела магматических месторождений локализуются вблизи внутренних контактов массивов, с которыми они связаны.

Магматические месторождения можно четко разделить на две группы: преимущественно сульфидные (ликвационные) и преимущественно оксидные (ранне- и позднемагматические). В первом случае формирование водных ореолов облегчено за счет окисления сульфидов, а во втором - затруднено в связи с преобладанием оксидов.

Ликвационные месторождения (на примере месторождения медно-никелевого типа)

Для этого типа месторождений характерны два источника формирования гидрогеохимического поля: окисляющиеся массивные и вкрапленные сульфидные рудные тела и выветривающийся массив ультраосновных или основных пород. Для второго основным процессом рассеяния является гидролиз силикатных минералов, при этом его выветрелая зона часто оказывается обогащенной никелем, кобальтом и медью (в меньшей степени), благодаря повышенным концентрациям их в базитовых массивах.

Для гидрогеохимического поля ликвационных медно-никелевых

месторождений характерны кислые и слабокислые воды с повышенными содержаниями магния и сульфат-иона, иногда хлорид-иона, а из микроэлементов - титана, ванадия, хрома, марганца, алюминия, кобальта, никеля, меди, железа, цинка, свинца, серебра, сурьмы. Эти элементы образуют две группы, аномалии которых часто совпадают пространственно: окисленные (Ti, V, Cr, Al, Mn) и халькофильные (Cu, Co, Ni, Fe, Pb; As, Zn), причем как в первой, так и во второй группе можно выделить элементы группы железа, являющиеся специфическими для месторождений данного типа. Первая группа элементов в водах связана с выветриванием основного или ультраосновного интрузивного тела, причем специфика интрузива подчеркнута интенсивным развитием аномальных концентраций элементов группы железа (Fe, Cr, Ni, Co) и тесными корреляционными связями внутри этой группы. Группа халькофильных элементов в водах связана с интенсивным окислением рудных минералов и здесь опять проявляются специфические элементы (Cu, Ni, Co).

Факторный и корреляционный анализы гидрогеохимических полей ликвационных медно-никелевых месторождений также подтверждают выделение двух основных парагенетических групп элементов: 1) связанных с рассеянием медно-никелевых руд и 2) с выветриванием интрузива. М.А. Садилов кроме этих групп выделяет группу Zn, Pb и Ag, связанную с рассеянной рудной вкрапленностью более поздней гидротермальной стадии.

Наиболее широкие гидрогеохимические работы в районах, перспективных на медно-никелевые магматические месторождения, проведены под руководством Е.Е. Кузьмина. Эти работы охватили весь Норильский рудный район. Выделен наиболее информативный комплекс элементов в водах, указывающий на перспективы оруденения (Cu, Ni, Co, Cr), а также группа элементов-спутников (Zn, Ti, V, Ag). Чрезвычайно высока эффективность проведенных работ, буровая проверка гидрогеохимических аномалий в 7 случаях подтвердила наличие руд, в том числе и промышленных.

Концентрации микроэлементов, характерных для гидрогеохимических полей месторождений ликвационного медно-никелевого типа, по данным Е.Е. Кузьмина и Е.В. Посохова, приведены в табл. 39. Благодаря двум источникам, формирующим гидрогеохимическое поле ликвационного медно-никелевого месторождения, в пределах поля создаются разнообразные условия миграции элементов, но существуют две основные градации этих условий: 1) слабокислые, сульфатные воды, с Eh, повышенным до 400 мВ, характерные для центральных частей рудного поля; 2) слабощелочные практически бессульфатные воды с Eh, пониженным до 200 мВ в периферической части месторождения и за его пределами. В первой зоне условия благоприятны для миграции халькофильных элементов преимущественно в виде сульфатных комплексов, которые, попадая в зону щелочных вод, формируют гидроксо- и карбонатные комплексы, а затем выпа-

Пределы аномальных концентраций элементов в водах
(данные Е.Е. Кузьмина и

Месторождение	Воды	Ni	Cu	Co
Талнахское Норильск II	Подмерзлотные	24-960	31-1600	0,6-9,6
	"	24,4-251,4	36,6-42	Следы-25,1
Имангдинское	Надмерзлотные	37,2-246	18,6-82	Следы-2,2
	Подмерзлотные	65,6-129	65-100,4	Следы
	Надмерзлотные	27,3-38,3	54,6-57,5	Следы
	Поверхностные	77-528	49-176	1,5-26,4

Состояния рудных элементов в гидрогеохимических

Cu	Ni	Co	Zn	Pb
<i>Зона кислых и слабокислых вод центральных</i>				
Cu ²⁺ ; CuSO ₄ ; CuHCO ₃	Ni ²⁺ ; NiSO ₄	Co ²⁺ ; CoSO ₄	Zn ²⁺ ; ZnSO ₄	PbSO ₃ ; Pb ²⁺ ; Pb(SO ₄) ₂ ⁻
<i>Зона слабощелочных вод периферийных</i>				
Cu(CO ₃) ₂ ⁻ ; CuCO ₃	Ni ²⁺ ; NiHCO ₃	Co ²⁺ ; CoHCO ₃	Zn ²⁺ ; ZnHCO ₃	Pb ²⁺ ; PbHCO ₃ ; PbOH

дают в виде гидроксидов и карбонатов. В этих зонах, как показали термодинамические расчеты (табл. 40), состояния элементов в водах различны. Поскольку эти месторождения расположены в северных регионах, в той и другой (особенно) зонах воды имеют повышенные до 30 мг/л и более концентрации органических веществ. Это оставляет возможности для образования металлоорганических комплексов.

Позднемагматические месторождения (на примере редкометалльных месторождений, связанных со щелочными породами)

Позднемагматические месторождения тесно связаны с щелочными массивами (нефелиновые сиениты), для которых С.Р. Крайновым отмечаются следующие основные особенности, важные для формирования химического состава вод этих массивов:

дефицит кремния и алюминия (по сравнению с аналогичными породами нормального петрографического ряда);

избыточное по отношению к кремнию и алюминию количество щелочных элементов - натрия и калия;

Таблица 39

медно-никелевых месторождений Норильского рудного района
Е.В. Посохова), мкг/л

Cr	Zn	Ti	Ag	V
8,8-22,2	64-1520	57-666	0,1-4,8	1,7-15,2
<24	<250	<30	-	-
8,2-43,2	<7,2	41-55,8	Следы	Следы-2,1
27,3-38,7	-	65,6-334,6	Следы-5	-
<27,3	-	27,3-57,5	Следы	<0,9
5-17,6	6,7-26,4	Н.о.-45	0,1-2,0	Следы-0,9

Таблица 40

полей ликвационных медно-никелевых месторождений

Mn	Fe(II)	Fe(III)	As
<i>частей рудного поля (рудные воды)</i>			
Mn ²⁺ ; MnSO ₄ ; Mn(SO ₄) ₂ ⁻	Fe ²⁺ ; FeSO ₄ ; Fe(SO ₄) ₂ ⁻	Fe(OH) ₃	H ₃ AsO ₄ ; H ₂ AsO ₄ ; H ₃ AsO ₃
<i>частей рудного поля и за его пределами</i>			
Mn ²⁺ ; MnHCO ₃	Fe ²⁺ ; FeHCO ₃ ; FeCO ₃	Fe(OH) ₃	HAAsO ₄ ⁻

обогащенность их многими редкими элементами (Nb, Ta, Yb, Y, La, Zr, Ce и др.).

Гидрогеохимия этих месторождений достаточно хорошо изучена на Кольском полуострове, где широко развиты щелочные породы. Наиболее ранние материалы по одному из самых известных щелочных массивов - Ловозерскому - принадлежат К.Е. Питьевой. Она подчеркивает, что химический состав вод тесно связан с минерально-петрографическим составом интрузива. Поскольку последний содержит много щелочных минералов, а также минералов, обогащенных редкими элементами, формируются воды гидрокарбонатного или хлоридно-гидрокарбонатного натриевого состава, с повышенным содержанием редких и рассеянных элементов, а также фтора.

Наиболее глубокие и детальные исследования гидрогеохимии щелочных массивов проведены С.Р. Крайновым [20], который отмечает избыточное количество щелочных элементов - натрия и калия в породах и водах и обогащенность вод многими редкими элементами: Nb, Ta, Ti, Zr, Be, Li, Rb, TR и др.

С.Р. Крайнов рассматривал гидрогеохимию ряда аптаитовые нефелиновые сиениты - миаскитовые нефелиновые сиениты. В

Концентрации элементов (в кг/л) в ореольных водах позднемагматических массивами

Массивы, с которыми связано оруденение	pH	Nb	La	Ce	Y
Миаскитовые нефелиновые сиениты	7,5-9,3	1,4-22,3	1-3	1-10	<10
Агпайтовые нефелиновые сиениты	9,4-12	3,5-5,6	20-280	300-400	10-16

этом ряду слева направо наблюдается уменьшение роли натрия, фтора, карбонатов и органических веществ и увеличение кальция, что полностью отражается в химическом составе подземных вод. Так, в агпайтовых нефелиновых сиенитах формируются гидрокарбонатно-карбонатные-натриевые воды с повышенными (до уникальных) концентрациями фтора, обогащенные органическим веществом и с очень высокими pH (до 12), в то же время воды миаскитовых нефелиновых сиенитов имеют pH 7,5-8, характеризуются меньшим содержанием фтора, органических веществ и гидрокарбонатным натриево-кальциевым составом.

Среди вод щелочных пород наиболее аномальный состав имеют воды глубоких горизонтов агпайтовых нефелиновых сиенитов в связи с их резко повышенной щелочностью.

Аномальные содержания микроэлементов и высокая щелочность наблюдаются также и в грунтовых водах агпайтовых нефелиновых сиенитов. В водах нефелиновых сиенитов миаскитового типа концентрации микроэлементов существенно уменьшаются (табл. 41).

Решающее значение для форм миграции микроэлементов в водах щелочных пород имеет наличие значительного количества органического вещества, фтороносность и резкая щелочность. Так, эксперименты С.Р. Крайнова по экстракции органических веществ из природных вод показали, что более 50% ниобия в водах связано в органические комплексы. Имеются признаки, что органические комплексы характерны также для титана, алюминия и других элементов-комплексобразователей. Значительная фтороносность вод приводит к широкому распространению фтор-комплексов, особенно ниобия, титана, алюминия и в меньшей степени TR, для которых более характерны карбонатные комплексы типа $TR(CO_3)_n^m$. В карбонатные комплексы могут быть связаны также ниобий, а возможно титан и алюминий. Фтор в резко щелочных водах в основном мигрирует в виде простого аниона F^- , либо является лигандом фтор-комплексов. Халькофильные элементы чаще связаны в карбонатные комплексы.

Таблица 41

месторождений ниобия и редкоземельных элементов, связанных со щелочными (по С.Р. Крайнову)

Yb	Li	Al	Ti	Zn	Cu	F
1-3	-	$n \cdot 10^2$	70-150	1-3	1-3	80-680
1-2	<18	$n \cdot 10^3$	200-300	-	<900	-

Гидрогеохимические поля колчеданных месторождений

Месторождения данного типа образуются на ранней стадии геосинклинального развития и связаны в основном с накоплением отложений спилито-кератофировой формации. Руды их представлены преимущественно сульфидами железа, а кроме того, меди, цинка, свинца, мышьяка, сурьмы. Из нерудных минералов присутствуют кварц, барит, гипс, карбонаты, хлорит, серицит.

Главными геолого-геохимическими особенностями, влияющими на формирование гидрогеохимических полей колчеданных месторождений, являются: 1) мощная гидротермальная проработка эффузивно-осадочных толщ, с которыми связано оруденение; 2) наличие часто массивных сульфидных руд, включающих в качестве главных компонентов дисульфиды железа и меди; 3) широкая зараженность рудными компонентами значительной площади; 4) наличие слабоактивных пород, создающих незначительную карбонатность обстановки.

Наиболее детальные гидрогеохимические исследования колчеданных месторождений проведены на Урале А.А. Бродским, Г.Н. Засухиным, В.Н. Ковалевым, Г.А. Вострокнутовым, на Кавказе - А.М. Эленбогеном, Б.З. Зауташвили, Н.И. Долухановой, П.М. Капляном и др. Поскольку самым характерным из гипергенных процессов для этих месторождений является окисление сульфидов и, в частности, дисульфидов, то воды колчеданных месторождений обладают весьма низким pH: pH вод в местах наибольшего окисления приближается к 1, а pH = 3' обычен для рудных и даже ореольных вод.

Общий химический состав вод отличается резкой сульфатностью (до $n \cdot 10^3$ мг/л). Тип вод на фоне обычных гидрокарбонатно-кальциевых (для горноскладчатых областей) либо гидрокарбонатно-сульфатных кальциево-натриевых (для аридных областей) становится сульфатным со смешанным катионным составом. Сульфатный ион образует аномальные концентрации даже в аридных выположенных районах, где сульфатный фон весьма высок. Низкий pH резко сдвигает карбонатное равновесие в сторону образования свободной углекислоты, при этом четко проявляется дефицит гидрокарбонатного иона по сравнению с обычными водами района.

Сводная характеристика гидрогеохимических полей колчеданных месторождений (по литературным данным)

Элемент	Концентрации элементов			Контрастность аномалий (порядки)	Протяженность ореола в горноскладчатой области, км
	Фоновые воды	Ореольные воды	Рудные воды		
Цинк	n	$(10^1 \div 10^3)n$	$(10^2 \div 10^5)n$	1-5	1-10
Медь	n	$(10^1 \div 10^2)n$	$(10^2 \div 10^5)n$	0,5-5	n
Сульфат-ион	$(1 \div 10)n$	$(10^1 \div 10^2)n$	$(10^2 \div 10^3)n$	0,5-2	n
Свинец	$(10^{-1} \div 1)n$	$(1 \div 10)n$	$(10^1 \div 10^2)n$	0,2-3	1-3
pH	$>6,5$	3-6	1-3	-	1-3
Мышьяк	$(10^{-1} \div 1)n$	$(1 \div 10^2)n$	$(10^1 \div 10^2)n$	0,2-2	1-3
Серебро	$(10^{-2} \div 1)n$	$(10^{-1} \div 1)n$	$(10^{-1} \div 10^1)n$	0,2-5	0,3-1,5
Железо	$0,1n$	$(1 \div 10)n$	$(10^1 \div 10^3)n$	0,2-3	-

Примечания. 1. Элементы в повышенных концентрациях: Mn, Ni, Co, Cl. 2. Наиболее вероятные парагенетические группы: 1) Fe, Zn, Cu, As, SO_4^{2-} , H^+ ; 2) Ti, Al, V, Ga; 3) Mn, Co, Ni, Cr. 3. Концентрации цинка, меди, свинца, мышьяка и серебра даны в мкг/л; сульфат-иона, железа - в мг/л.

В водах колчеданных месторождений накапливается огромное количество железа, меди и цинка, значительное количество мышьяка, сурьмы и свинца, а также повышенные против фона концентрации Ni, Ag, Mn, Co, Cd (табл. 42). Возрастает окислительно-восстановительный потенциал (0,5-0,7 В). Таким образом, гидрогеохимическое поле колчеданных месторождений выглядит весьма контрастно за счет высоких концентраций широкого комплекса халькофильных элементов, высокой сульфатности вод, низких значений pH, а также дефицита HCO_3^- и избытка свободной углекислоты в водах.

Мощные процессы окисления в пределах месторождения определяют и формы миграции халькофильных элементов-катионов, способствуя формированию значительной доли сульфатных комплексов металлов вида $MeSO_4^0$ или $Me(SO_4)_2^-$ прежде всего в области ареала (рудных вод) (табл. 43).

Основная часть мышьяка и сурьмы мигрирует в форме кислотных остатков, доля окисления которых определяется pH природных растворов. Поскольку процесс окисления для этого типа месторождений является доминирующим, то взаимоотношения между элементами определяются достаточно тесными положительными корреляционными связями между халькофильными элементами и отрицательными - между этими элементами и pH.

Состояния элементов в гидрогеохимических полях колчеданных месторождений

Zn	Cu	Pb	Fe(II)	Fe(III)	Co	Ni	As	Mn	Al
<i>Зона ореольных (рудных) кислых вод</i>									
Zn(SO ₄) ₂ ²⁻ ; Zn ²⁺ ; ZnSO ₄ ⁰	Cu ²⁺ ; CuSO ₄ ⁰ ; Cu(SO ₄) ₂ ⁻	Pb(SO ₄) ₂ ⁻ ; Pb ²⁺ ; PbSO ₄ ⁰	Fe ²⁺ ; FeSO ₄ ⁰ ; Fe(SO ₄) ₂ ⁻	Fe(SO ₄) ₂ ⁻ ; FeSO ₄ ⁰	Co ²⁺ ; CoSO ₄ ⁰ ; Co(SO ₄) ₂ ⁻	Ni ²⁺ ; NiSO ₄ ⁰	H ₃ AsO ₄ ⁰ ; H ₂ AsO ₄ ⁻	Mn ²⁺ ; MnSO ₄ ⁰ ; Mn(SO ₄) ₂ ⁻	AlSO ₄ ⁺ ; Al ³⁺ ; Al(SO ₄) ₂ ⁻
<i>Зона ореольных слабокислых вод периферийных частей рудного поля</i>									
Zn(SO ₄) ₂ ²⁻ ; Zn ²⁺ ; ZnSO ₄ ⁰	Cu ²⁺ ; CuSO ₄ ⁰ ; CuHCO ₃ ⁺	PbSO ₄ ⁰ ; Pb ²⁺ ; Pb(SO ₄) ₂ ⁻	Fe ²⁺ ; FeSO ₄ ⁰	Fe(OH) ₃ ⁰	Co ²⁺ ; CoSO ₄ ⁰	Ni ²⁺ ; NiSO ₄ ⁰	HAsO ₄ ²⁻ ; H ₂ AsO ₄ ⁻	Mn ²⁺ ; MnSO ₄ ⁰	Al(OH) ₃ ⁰ ; Al(OH) ₂ ⁺ ; AlHCO ₃ ⁺
<i>Зона ореольных вод за пределами рудного поля</i>									
Zn ²⁺ ; ZnHCO ₃ ⁺	CuHCO ₃ ⁺ ; CuCO ₃ ⁰ ; Cu ²⁺	Pb ²⁺	Fe ²⁺ ; FeHCO ₃ ⁺	Fe(OH) ₃ ⁰	Co ²⁺	Ni ²⁺	AsO ₄ ³⁻ ; HAsO ₄ ²⁻	Mn ²⁺ ; MnHCO ₃ ⁺	Al(OH) ₃ ⁰ ; AlHCO ₃ ⁺

Гидрогеохимические поля скарновых месторождений

Скарны образуются метасоматическим путем в зонах контакта интрузивов с карбонатными или силикатными (в меньшей степени) породами. Со скарнами в рассматриваемых районах чаще всего связаны месторождения железа, полиметаллов, вольфрама, олова, бора и реже других руд.

По особенностям локализации оруденения относительно интрузивного контакта выделяются месторождения эндо- и экзоскарновые. Эндоскарновые месторождения ("ближние скарны") расположены в пределах периферической части интрузива, а экзоскарновые ("дальние скарны") - значительная часть скарновых месторождений) - с внешней стороны контактовой зоны в породах, вмещающих интрузив.

Гидрогеохимические исследования показали, что пространственно между низкотемпературными рудами "дальних" скарнов и контактом с зоной (или даже на ней самой) формируются гидрогеохимические аномалии Ti, Al, Ga, Zr, Cr и других элементов-комплексобразователей и амфотеров, привнос которых в эту зону осуществляется, по-видимому, высокотемпературными гидротермальными растворами.

В гидрогеохимическом поле большинства типов скарновых месторождений, как правило, в отчетливо аномальных количествах присутствуют мышьяк, никель, кобальт, свинец, медь и другие, но всегда - цинк (табл. 44).

В случае обильных сульфидов в пределах рудных тел воды, несмотря на наличие карбонатов, становятся кислыми. Это увеличивает их агрессивность по отношению к карбонатам, приводит к выщелачиванию последних, освобождению дополни-

Характеристика некоторых гидрогеохимических

Месторождение и его тип	Тип ландшафта	pH	Аномальные			
			Zn	Cu	Pb	Ni
Армань (полиметаллы) - экзоскарны	Таежно-мерзлотный	4-5	30-300	10-30	20-160	1-3
Армань (участок вблизи интрузивного контакта - предположительно "ближние скарны")	То же	7-7,4	10-100	5-10	2-4	0,1 · n
Восток-2 (шеелитовый)	Горно-таежный	5,5-6,1	10-20	1-3	1-3	Н.о.
Ингичке (шеелитовый)	Полупустынный	-	50-250	-	-	-
Кимовское (оловянное)	То же	7-7,4	3-10	1-3	3-5	Н.о.

тельной поверхности неокисленных сульфидов и, вследствие этого, усилению окисления. Если процесс окисления достаточно силен, то на сульфатной стадии развития зоны окисления становятся кислыми и поверхностные воды. Низкий pH активизирует водную миграцию элементов-катионов - Zn, Cu, Pb, Fe, Co и способствует накоплению их в рудных водах.

При малом количестве сульфидов карбонатная среда препятствует формированию водных ореолов тяжелых металлов, мигрирующих в катионной форме, вследствие выпадения слабо растворимых карбонатов металлов и гидролиза катионогенных элементов. Анионогенные же элементы (As, Mo, W) мигрируют в форме кислотных остатков.

С приближением к интрузивному контакту в гидрогеохимическом поле проявляются аномальные концентрации элементов, характерные для "ближних" скарнов: F, B, Sn, W, а также комплекс элементов-гидролизатов (Al, Ti, Zr, Ga, Be и др.).

Так, в гидрогеохимическом поле полиметаллического месторождения Армань в области рудного горизонта ("дальние скарны") выделяются значительные по контрастности аномалии (особенно на участках богатых скарнов) тяжелых металлов (Zn, Pb, Cu, Ag) и сульфат-иона, а с приближением к интрузивному контакту резко возрастает комплексность гидрогеохимического поля за счет таких элементов, как As, Mg, F, B, а также элементов-гидролизатов - Ti, V, Ga, Cr, Zr. Не исключено, что в этой части поля, не связанной с известным горизонтом известняков, находится промышленное редкометальное оруденение ("ближние" скарны).

Таблица 44

полей скарновых месторождений

концентрации элементов, мкг/л										Другие элементы в аномальных концентрациях
Co	Sn	As	Mn	Ti	Mo	Be	W	B	F	
1-8	Н.о.	4-6	20-100	Н.о.	Н.о.	Н.о.	Н.о.	-	200-400	-
Следы	1-4	1	20-40	40-100	0,2	0,1-0,4	Н.о.	-	600-1200	V, Ga, Ba
Н.о.	Н.о.	10-15	-	30-50	0,5-1	Следы-0,1	5-20	-	-	Ag, Ga
-	-	1-10	-	-	1-15	-	0,5-10	<90	-	V
Н.о.	1-3	1-2	5-7	70-100	Н.о.	0,1-0,3	Н.о.	-	300-400	V, Zr, Ba

Неорганические состояния рудных элементов в гидрогеохимических полях
скарновых месторождений

Zn	Pb	Cu	Fe	Mn	Co
<i>Зона ареальных (рудных) вод центральных частей гидрогеохимического поля</i>					
ZnSO ₄ ; Zn ²⁺	PbSO ₄ ; Pb ²⁺	Cu ²⁺ ; CuSO ₄ ; CuHCO ₃	Fe ²⁺ ; Fe(OH) ₃ ; FeSO ₄	Mn ²⁺ ; MnSO ₄	Co ²⁺ ; CoSO ₄
<i>Зона ореольных вод периферийных частей гидрогеохимического поля</i>					
ZnSO ₄ ; Zn ²⁺	Pb ²⁺ ; PbOH ⁺	CuCO ₃ ; Cu ²⁺	Fe ²⁺ ; Fe(OH) ₃ ; FeHCO ₃	Mn ²⁺ ; MnHCO ₃	Co ²⁺

В результате мобилизации значительного количества элементов при формировании скарнов резко увеличиваются корреляционные связи между многими элементами в гидрогеохимическом поле. Четко выявляются парагенетические группы: Ti, V, Ga, Sn, Cu, Mn, Be; Mn, Ni, Co, SO₄²⁻; Zn, Pb; при этом K_{корр} между промышленными элементами (Zn-Pb) достигает 0,9.

Для скарновых месторождений, особенно на периферии, типична повышенная карбонатность обстановки, которая в основном обуславливает специфику форм водной миграции элементов и осаждение их из растворов в виде карбонатов металлов.

Возможные растворимые комплексы рудных элементов для вод скарновых месторождений приведены в табл. 45.

Гидрогеохимические поля пегматитовых месторождений

Большинство пегматитовых месторождений связано с формациями нормальных и кислых гранитоидов. Известны также пегматиты щелочных магматических и реже ультраосновных пород. Основные полезные компоненты пегматитов - редкие элементы (бериллий, редкие щелочи, ниобий, тантал, редкие земли), а также минералы касситерит, вольфрамит, флюорит, уранинит, монацит, слюда, драгоценные камни, керамическое сырье. Видимая сульфидизация часто отсутствует.

Рудные тела пегматитов занимают значительные площади, включая жильные образования, достигающие протяженности нескольких километров и мощности несколько десятков метров.

Пегматитовые месторождения лития, цезия, бериллия, ниобия, тантала, редкоземельных элементов имеют много общего в формировании химического состава и водных ореолов. По данным С.Р. Крайнова, С.Д. Капранова и других, общий химический состав вод этих месторождений определяется главным образом горизонтальной гидрогеохимической зональностью грунтовых вод

и конкретными условиями геохимического ландшафта. Реакция подземных вод близка к нейтральной. Специфической особенностью химического состава этих вод является повышенное содержание калия и натрия. Содержания натрия особенно возрастают в водах альбитизированных пегматитов и гранитов. Для многих пегматитовых месторождений характерна флюоритизация, а для некоторых наблюдается сульфидная вкрапленность. В этом случае их подземные воды содержат аномально повышенные концентрации фтора, сульфат-иона и цинка.

Большое значение в качестве гидрогеохимических показателей пегматитовых месторождений имеют сами редкие элементы. В гидрогеохимических полях пегматитовых месторождений в зависимости от минерального состава отмечаются повышенные концентрации лития, рубидия, цезия, TR, бериллия, ниобия, реже олова, вольфрама, молибдена (табл. 46).

Протяженность водных ореолов и потоков достигает нескольких километров, а их контрастность $(1 \div 10)n$. Важным фактором формирования и распространения водных ореолов рассеяния пегматитовых месторождений являются особенности распространения первичных и вторичных ореолов этих месторождений. Исследования С.Р. Крайнова и С.Д. Капанова показали, что в районах распространения метасоматически измененных редкометалльных пегматитов обычно выделяются водные ореолы первого порядка - гидрогеохимические поля, являющиеся отражением всей рудоносной структуры. В пределах этих гидрогеохимических полей содержания редких элементов в водах даже вне рудных тел повышены по сравнению с водами нерудоносных районов. Повышенные концентрации редких элементов наблюдаются в углекислых водах в пределах рудоносной структуры по сравнению с углекислыми водами вне этой структуры (табл. 47). В пределах гидрогеохимических полей выделяются ореолы второго порядка, являющиеся следствием собственно рудных тел месторождений.

Кроме перечисленных элементов в гидрогеохимических полях

Таблица 46

Протяженность и контрастность водных ореолов пегматитовых и грейзеновых месторождений (данные С.Д. Капанова)

Элемент	Зона выщелачивания		Зона континентального засоления	
	Протяженность, км	Контрастность	Протяженность, км	Контрастность
Литий	n	$(1 \div 10)n$	<1	<5
Рубидий	n	$(1 \div 10)n$	<1	<10
Цезий	$(10^{-1} \div 1)n$	$(1 \div 10)n$	$<0,5$	<2
Фтор	n	$(1 \div 10)n$	n	n
Бериллий	$(10^{-1} \div 1)n$	$n \cdot 10$	$n \cdot 10^{-1}$	n
Ниобий	n	n	$n \cdot 10^{-1}$	n

Характеристика гидрогеохимических полей некоторых редкометалльных
Н.Г. Петровой,

Объект исследования	Тип ландшафта	pH	Аномальные			
			Zn	Cu	As	Ni
Литиево-сподуменные руды с поллуцитом	Таежно-мерзлотный	-	20-120 15	<25	50-100	3-8 0,5
Редкометалльные рудные тела с танталом и бериллом	Лесостепной	6,8-7,6	10-15 10	2-4 2	4-200 3	3-34
Редкометалльные пегматиты с редкими щелочами	Горно-таежный	6,9-7	5-10	1	Н.о.	1-3
Редкометалльные сподуменные руды с бериллом	Лесостепной	6,8-7	-	1-2	-	1-100
Углекислые воды на месторождении	Горно-таежный	5,6	-	-	-	4200-6300
Углекислые воды вне месторождения	"	5,6	-	-	-	83-220

Примечание. В числителе - предел значений от модальных до

пегматитовых месторождений встречается довольно много литофильных элементов - Zr, Ga, Y, Yb, Sn и другие и реже халькофильные элементы - Co, Ni, Pb и др. Этот весьма широкий круг элементов в гидрогеохимических полях пегматитовых месторождений проявлен, однако, как правило, не контрастно.

Специального корреляционного анализа описываемых гидрогеохимических полей не проводилось, однако основная парагенетическая группа гидрогеохимического поля пегматитового месторождения - группа редких литофильных элементов, в которую войдут Al, Ti, Zr, V. Повышенные концентрации фтора способствуют активному формированию фторкомплексов Be, Sn, TR, Al в гидрогеохимическом поле.

пегматитовых месторождений (по данным С.Р. Крайнова, С.Д. Капранова, Б.А. Колотова)

концентрации элементов, мкг/л								Другие элементы в аномальных концентрациях
Pb	Cs	F	K	Be	P	Ti	W	
2-6 1,5	0,3-10 0,3	<400 200	800-1600 600	0,1-0,3 0,1	3-12 3	-	-	V, Y, Yb, Zr, Sb, Ga, Sr
0,3-4 0,2	0,3-4 0,3	500 200	-	0,1-0,8 0,1	-	-	0,5-24 0,5	Sn, Mn, V, Ga, Zr, Ni, Yb
1	Н.о.	<600	-	0,1-1	<100	100	-	Co, Ni, V, Ga, Zr, Pb, Y, Yb, Ba
3-10	-	<800	<3000	0,1-3	-	5-100	-	Ga, Y, Zr, Se, Y, Yb, Ba
75-175	26-65	200-300	1,3	1,3-5	-	-	0,4-3	Zr
<30	Н.о.	200	-	<0,23	-	-	Н.о.	-

максимальных, в знаменателе - минимальные значения.

Гидрогеохимические поля альбитит-грейзеновых месторождений

Этот класс месторождений рассмотрим на примере грейзеновой группы. Грейзеновые месторождения - результат воздействия калиевого метасоматоза, проявившегося в апикальной части гранитного массива на границе альбитизированных гранитов (продукта, ранее прошедшего натриевый метасоматоз). При этом подобно скарновым выделяются эндо- и экзогрейзеновые тела, имеющие обычно форму штоков, штоков или жил. Основные жильные минералы - кварц, мусковит, топаз, флюорит, биотит, альбит и др.; рудные минералы - вольфрамит, молибденит, касситерит, берилл, лепидолит, гематит, магнетит и другие алюмосиликатные и железосодержащие минералы, а также сульфиды - сфалерит, висмутин, галенит, станнин, пирит и др. С грейзенами связаны в основном месторождения олова, вольфрама, бериллия, лития, молибдена. Часто грейзенизация присутствует в пределах пегматитовых полей.

Основные черты грейзеновых месторождений, влияющие на формирование их гидрогеохимических полей, на данном уровне исследований почти идентичны таковым для месторождений плутоногенного подкласса кварцевого парагенезиса, но выражены, по данным гидрогеохимического опробования, несколько ярче. Эти черты можно представить следующим образом.

1. Тесная связь оруденения с апикальными частями гранитоидов, интенсивно переработанных гидротермальными растворами. Поскольку гидротермальной обработке подверглись также и вмещающие породы, в гидрогеохимическом поле отмечается комплекс литофильных элементов Al, Ti, V, Ga, Zr, Y, Yb и др. (табл. 48).

2. Многокомпонентность редкометального оруденения, когда при ярко выраженном накоплении нескольких элементов в рудах целый комплекс других присутствует в качестве примесей (W, Mo, Nb, Li, Rb, Cs, Bi и др.). Иное месторождение этого же типа изменяет акценты накопления. Это способствует поликомпонентному развитию гидрогеохимического поля, одновременно подчеркивая специфические черты, отличающие его от гидрогеохимических полей других типов.

3. Обычная, часто значительная примесь сульфидных минералов (один из которых - молибденит входит в число промыш-

Таблица 48

Характеристика гидрогеохимического поля грейзенового (бериллий-молибден-вольфрамитового) месторождения (Дальний Восток)

Компонент	Концентрации, мкг/л					Протяженность ореолов, км	
	Фон	Рудные воды	Ореольные воды			Приводораздельный ландшафт	Придолинный ландшафт
			Максимальные	Минимальные	Модальные		
Бериллий	- 0,00005	- 0,001-0,01	- 0,001	- 0,0005	- 0,0005	<1,2	<1
Молибден	0,5 Следы	20-100 7-100	- 5	0,5-0,8 0,5-1	1-2 1	<1,5	<1
Цинк	Следы	200-300	40	Следы-0,5	3-5	<3	<1,5
Медь	2 0,001	10 10	- 5	- 1	- 1	<1,5	<1
Мышьяк	0,5 0,003	5-10 1	- 10	0,5-1 3	2 3	<2,5	<1

Примечания. 1. В числителе - данные химического анализа, в знаменателе - спектрального. 2. Парагенетические группы: 1) Al, Ni, Ga, Be, Y, Yb; 2) Mo, Sn. 3. Кроме того, в водах отмечены Sn, Ag, F, Bi, Nb, Y, Yb, SO₄²⁻, La, Li, Ga, Ti, Al.

ленно извлекаемых компонентов), что резко увеличивает не только список элементов в гидрогеохимическом поле, но и контрастность проявления поля, особенно при наличии вкрапленности сфалерита, арсенопирита, блеклых руд.

4. Преобладание неактивных пород и руд, способствующих созданию околонеutralной обстановки в подземных водах (рН обычно 6,5-7,1).

Для общего состава вод характерно повышенное количество натрия и хлора, всегда повышены концентрации фтора. В отличие от пегматитов в гидрогеохимических полях грейзеновых месторождений ярче проявлены халькофильные элементы. Широкий комплекс разнообразных по свойствам элементов позволяет ожидать в гидрогеохимическом поле несколько парагенетических групп, хотя расчет корреляционной матрицы грейзенового бериллий-молибден-вольфрамового месторождения позволил выделить только две парагенетические группы: 1) литофильных элементов-гидролизатов и 2) рудных элементов - Мо и Sn (W не определялся). Несмотря на то, что Be являлся основным элементом руд, он присоединился к группе элементов-гидролизатов, видимо, в связи с широким распространением в теле гранитного массива, а кроме того, Be - ярко выраженный гидролизат.

Состояния элементов в водах для этого типа месторождений соответствуют таковым для плутоногенных месторождений кварцевого парагенезиса (см. табл. 24).

Наличие неактивных пород оставляет достаточно возможностей для формирования контрастного и протяженного гидрогеохимического поля грейзеновых месторождений (см. табл. 48).

Гидрогеохимические поля карбонатитовых месторождений

Карбонатитовые месторождения представляют собой отчетливо обособленную группу как по физико-химическим, так и по геологическим условиям образования. Формирование карбонатитовых месторождений генетически связано с эволюцией сложных интрузивных комплексов, начинающейся внедрением гипербазитов центрального типа и заканчивающейся инъекцией нефелиновых и щелочных сиенитов.

Основными минералами карбонатитов являются карбонаты (более 80%): кальцит, доломит, анкерит, сидерит, арагонит, родохрозит, стронцианит, реже нефелин, альбит, ортоклаз, паризит, кварц, барит, целестин, апатит, монацит, флюорит, ильменит, колумбит, магнетит, циркон и др. Основные полезные ископаемые карбонатитов - фосфор, ниобий, редкие земли, стронций, радиоактивные элементы. В карбонатитах встречаются также сульфиды.

В карбонатитах формируются воды гидрокарбонатно-кальциевого состава с рН 7,5-8. Количество фтора достигает единиц

миллиграммов на литр. Отмечается повышенное содержание органических веществ в водах. Содержание компонентов в гидрогеохимическом поле карбонатитового месторождения Vuori-Yarve (по С.Р. Крайнову, Н.Г. Петровой и др.) приведено ниже.

Компонент	Nb	Ti	Ge	La	F	pH
Содержание, мкг/л	<16	<117	1-31	1-3	<800	7.4
Средняя формула воды	M _{1,8}		$\frac{\text{HCO}_3\ 7\ \text{1SO}_4\ 27\ \text{Cl}\ 2}{\text{Ca}\ 5\ 6\ \text{Na}\ 2\ 2\ \text{Mg}\ 2\ 1}$			

Наблюдаются слабоконтрастные содержания широкого комплекса редких элементов - TR, урана, тория, а также стронция, бария, а при наличии сульфидной вкрапленности - аномальные концентрации халькофильных элементов, прежде всего меди и цинка. Редкие элементы и медь чаще всего мигрируют в форме карбонатных комплексов, а цинк - в форме простых ионов.

Интересно отметить, что в углекислых минеральных водах района уран-ториевого месторождения, связанного с карбонатами (юго-западные отроги хр. Гиндукуш), наблюдается весь комплекс элементов гидрогеохимического поля карбонатитов (U, TR, Ba, Be, Zr, Fe). Кроме того, воды источников содержали промышленные концентрации В, Li, Rb, Cs.

Элемент . . .	Al	Fe	Ti	Ba	Sr	Cu	Th	As	Be	Yb	Y
Концентрация, мкг/л	$n \cdot 10^3$	3 000	100	100	300	500	1-3	30	5	1	<5

Таким образом, прослежены особенности гидрогеохимии эндогенных рудных месторождений и безрудных по составу вмещающих пород в пресных водах, в которых наиболее ярко выражены отличия и общие черты месторождений.

1. Намечается важнейшая, широко проявленная закономерность: характеристики гидрогеохимического поля тесно связаны с генетическими особенностями месторождения и в общем виде отображают взаимоотношения рудных тел с магматическими мас-

Основные состояния элементов в водах

Геологический объект	Zn	Cu	Pb
Песчано-сланцевая толща Щелочной массив	Zn ²⁺ Zn(CO ₃) ₂ ²⁻ ; ZnCO ₃ ; Zn ²⁺ ; HZnO ₂	Cu ²⁺ ; CuOH ⁻ Cu(CO ₃) ₂ ²⁻ ; CuCO ₃ ; HCuO ₂	Pb ²⁺ Pb(OH) ₂ ⁰ ; Pb(OH) ⁺ ; Pb(CO ₃) ₂ ²⁻
Редкометалльные место- рождения (грейзены)	Zn ²⁺	Cu ²⁺	Pb ²⁺
Сульфидные месторождения	Zn(SO ₄) ₂ ²⁻ ; Zn ²⁺ ; ZnSO ₄ ⁰	Cu ²⁺ ; CuSO ₄ ⁰ ; Cu(SO ₄) ₂ ²⁻	PbSO ₄ ⁰ ; Pb ²⁺ ; Pb(SO ₄) ₂ ²⁻

сами. Тесная связь оруденения с магмой приводит к резкому увеличению комплекса компонентов состава гидрогеохимического поля, широкому проявлению литофильных и, часто, сидерофильных элементов. Это месторождения грейзеновые, пегматитовые, гидротермальные плутоногенные кварцевого парагенезиса, гидротермальные вулканогенного класса, рудные тела "ближних" скарнов, магматические, карбонатитовые. Однако контрастности аномальных проявлений в водах невелики (исключая ликвационные магматические месторождения). При этом специфические элементы гидрогеохимического поля проявляются в соответствии с характером магм: для кислых - Sn, W, Be, Bi, Li, Rb, Cs и др.; для щелочных - Nb, TR; ультраосновных и основных - Co, Ni, Cr, Mg.

Гидрогеохимические поля, локализованные в зонах структурных швов, инъецированных магматическими телами, обладают самой широкой комплексностью; по мере удаления от зоны шва число компонентов, формирующих гидрогеохимическое поле, сокращается прежде всего за счет литофильных элементов.

Независимо от генетических особенностей эндогенных месторождений их объединяют три геохимических показателя, влияющих на формирование гидрогеохимического поля в зоне гипергенеза: литофильность руд, что обуславливает развитие высококомплексных гидрогеохимических полей с преобладанием литофильных элементов; халькофильность (сульфидность) руд, под влиянием которой гидрогеохимические поля формируются в основном халькофильными элементами, а кроме того, литофильными и сидерофильными в случае ликвационных месторождений; карбонатность руд, создающая высокую карбонатность обстановки и приводящая к ограниченному развитию гидрогеохимического поля в результате малокомпонентности самих руд, а также проявления карбонатного и гидроксидного барьеров.

2. Установлено, что в гидрогеохимическом поле происходит разделение элементов на группы, которые мы назвали парагенетическими группами элементов (компонентов) гидрогеохимических полей. Именно эти группы должны рассматриваться при

геологических объектов различных типов

Таблица 49

Al	Be	As	Fe
Al(OH) ₃ AlPO ₄	Be ²⁺ BeCO ₃	HAsO ₄ ²⁻ ; H ₂ AsO ₃ ⁻ AsO ₄ ³⁻ ; HAsO ₄ ²⁻ HAsO ₄	Fe ²⁺ ; Fe(OH) ₃ ⁰ Fe(CO ₃) ₂ ²⁻ ; Fe ²⁺ FePO ₄
Al(OH) ₃ ; AlF ²⁺ Al ³⁺ ; Al(SO ₄) ₂ ⁻ AlSO ₄	BeF ⁺ ; Be ²⁺ BeF ₂ ⁰ Be ²⁺	H ₃ AsO ₄ ⁰ ; H ₂ AsO ₄ ⁻ H ₃ AsO ₃ ⁰ H ₃ AsO ₄ ⁰ ; H ₂ AsO ₄ ⁻ H ₃ AsO ₃ ⁰	Fe ²⁺ ; Fe(OH) ₃ ⁰ Fe ²⁺ ; FeSO ₄ ⁰ Fe(SO ₄) ₂ ²⁻ ; FeSO ₄ ⁰

интерпретации как гидрогеохимическое отражение процессов распределения элементов в породах.

3. Концентрация элементов в воде зависит от типа месторождений, но распределение ее в гидрогеохимическом поле создает своеобразие конкретного объекта, его "гидрогеохимическое лицо", которое и обладает запасом информации. Однако в настоящее время необходимо иметь данные о концентрациях состояний элементов. Из работ [11, 16, 20, 25, 39] следует, что состояния элементов для разных типов объектов могут быть близкими, а могут и различаться и, следовательно, быть специфическими для какого-то определенного типа (табл. 49).

УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ ГИДРОГЕОХИМИЧЕСКИХ ПОЛЕЙ РУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Формирование гидрогеохимических полей диктуется тремя группами условий:

- 1) физико-географические - климат и расчлененность рельефа;
- 2) гидрогеологические - гидрогеологическое строение и типы гидрогеохимической зональности;
- 3) геолого-геохимические - состав вмещающих пород и металлогеническая зональность.

ФИЗИКО-ГЕОГРАФИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ ГИДРОГЕОХИМИЧЕСКИХ ПОЛЕЙ

Климат

В 1957 г. В.И. Виноградов на примере молибденовых руд показал, что образование вторичных минералов в зоне окисления зависит от количества атмосферных осадков: чем меньше норма атмосферных осадков, тем меньше вынос элемента из зоны окисления и интенсивнее образование вторичных его минералов. Однако наиболее детальной и глубокой работой, рассматривающей связь климатических условий с выносом рудных элементов из зоны окисления сульфидных месторождений, до сих пор остается работа Ю.Ю. Бугельского [5]. Ю.Ю. Бугельский рассматривал выветривающееся месторождение как открытую систему, процессы в которой происходят в условиях обычных температур и давлений, что позволило ему провести анализ изобарно-изометрических потенциалов реакций различных стадий

зоны окисления. Им для разных климатических условий показано, что в зоне окисления месторождения при увеличении энергии в рассматриваемой системе (за счет солнечной радиации) осуществляются и те реакции, которые не могут протекать самопроизвольно. Это позволяет формироваться зонам окисления на стадиях карбонатных, силикатных и комплексных солей.

Солнечная радиация поставляет энергию, атмосферные осадки опосредованно подводят ее к окисляющимся минералам и отводят растворимые продукты разложения минералов. Это два основных климатических фактора, влияющих на рассеяние руд в зоне гипергенеза. Поскольку часть солнечной энергии затрачивается на испарение выпавших атмосферных осадков, то тепло, расходуемое на разложение минералов горных пород и руд, составит $R-LE$ (где R - солнечная энергия, Дж/см²; L - теплота испарения, Дж/см³; E - количество испарившейся воды, см³). Ю.Ю. Бугельским показано, что чем больше эта разность, тем интенсивнее протекают реакции в зоне гипергенеза и лучше выражены стадии развития зон окисления, но ниже средние содержания компонентов в водах однотипных (в рассматриваемом случае полиметаллических) месторождений, а следовательно, и вынос рудных компонентов. Количество поступающей солнечной радиации вместе с количеством атмосферных осадков - комплексный фактор, разделяющий территории на гумидные и аридные регионы с развитием и без развития многолетнемерзлых пород.

Условия формирования гидрогеохимических полей рудных месторождений в зоне многолетнемерзлых пород

Эти условия изучены прежде всего благодаря исследованиям В.П. Боровицкого, П.Ф. Швецова, С.Л. Шварцева, В.Л. Кожары, Л.Л. Беловой и Э.К. Лесанова, М.А. Садикова, В.И. Макарова и М.П. Чибисова, автора настоящей работы и других исследователей.

Наличие толщи многолетнемерзлых пород определяет специфику всех процессов, протекающих в приповерхностной зоне: прежде всего резко затрудняет миграцию воды, перекрывает пути движения подземных вод, прерывая связь их с поверхностью, а отрицательные температуры замедляют химические процессы в толще пород.

Летом на всей поверхности мерзлой толщи появляется тонкий слой талых пород (деятельный слой), резко сдвигающий равновесие в верхней части криолитозоны и увеличивающий, следовательно, градиенты протекающих здесь процессов.

Если для Г. Миддендорфа мерзлота была "вечной", то исследователи нашего времени считают ее прерывистой, пронизанной многочисленными таликами, а также имеющей незамерзшую воду вне таликов. Проницаемость многолетнемерзлых пород (мерзлоты как таковой) тесно связана с уравнением радиационного баланса:

$$R = P + LE + B,$$

где R - радиационный баланс; P - турбулентный теплообмен; LE - затраты на испарение (E - количество испарившейся воды, L - теплота испарения); B - теплообмен деятельного слоя с подстилающими горными породами.

Однако, как показано П.Ф. Швецовым, невязка этого уравнения часто бывает значительно больше обычной неточности и требует введения в уравнение дополнительного члена $V \times C_p \times \Delta t$ (V - объем воды, профильтровавшейся в теплый сезон через единичную призму породы; C_p - объемная теплоемкость воды; Δt - разность температур), выражающего количество тепла, переносимого водой конвективным путем. Этот член будет тем больше, чем больше инфильтрующая способность поверхностного слоя пород. Там, где она высока, происходит формирование сквозного талика. Причина увеличения водопроницаемости может быть разной. Хотелось бы отметить возможность увеличения инфильтрации за счет разрывных нарушений. Тектонические разломы - обязательный компонент любой геологической ситуации, но особенно интенсивны они в пределах участков оруденения. Недаром П.Ф. Швецов отмечает как яркий пример сквозного талика Талнахское месторождение. А.В. Львов еще в 1916 г. связывал генезис сквозных таликов с восходящими источниками подмерзлотных вод. Н.И. Толстихин замечает, что потоки подземных вод часто бывают приурочены к различным нарушениям в геологическом строении и к жилам, встречающимся в мерзлой зоне. В.И. Макаров указывает, что в горных районах Северо-Востока России и юга Якутии возникает много линейных таликов, связанных с молодыми разломами, по которым происходит разгрузка подмерзлотных вод и образование многочисленных наледей.

Таким образом, "пробелы" мерзлых пород, особенно в пределах месторождений, - явление скорее нормальное, нежели аномальное. Исследования последних лет полностью подтверждают известное высказывание М.И. Сумгина о том, что мерзлая зона пронизана таликами как кровеносными сосудами.

Обратимся теперь к состоянию воды в мерзлой зоне, модальный интервал отрицательных температур в которой обычно $-3,5 - -7^\circ\text{C}$. Как показали экспериментальные работы М.И. Сумгина, А.А. Ананяна, З.А. Нерсесовой, в породах с отрицательной температурой замерзает не вся вода, хотя с понижением температуры количество незамерзшей воды уменьшается.

Эта незамерзшая вода представляет собой тонкую пленку, обволакивающую частицы породы, и по физическому состоянию соответствует связанной воде в талых породах. Причиной этого является наличие активных центров на поверхности пород (обменные катионы, группа OH^- , координационно ненасыщенный кремний и т.д.). Активные центры нарушают обычную четверную координацию молекул воды, необходимую для нормальной ее кристаллизации при отрицательных температурах, а перестройка

молекул затруднена возрастанием потенциального барьера на величину ξ . Так возникает незамерзшая вода при отрицательных температурах. Вода, образующая тонкие водные пленки, способна к миграции, хотя и ограниченной.

В.П. Боровицким экспериментально показано, что существует разность потенциалов между замораживающимся и талым слоем, достигающая 150-200 мВ. При этом начинается движение влаги к фронту промерзания, т.е. к отрицательно заряженному электроду под влиянием электроосмотических сил. При оттаивании наблюдается медленное перемещение влаги обратно. В настоящее время явление миграции воды в сторону холодного фронта достаточно хорошо изучено. Таким образом, при промерзании деятельного слоя зимой пленочная вода из мерзлой зоны подтягивается почти до самой поверхности электроосмотическими силами. Кроме того, при наличии естественного электрического поля между деятельным слоем и многолетнемерзлой зоной должен иметь место механизм электродиализа, способствующий разделению анионов и катионов, причем катионы могут перемещаться к отрицательно заряженному электроду, т.е. вверх. Этот своеобразный "насос", подтягивающий воду и растворенные в ней вещества и действующий на всей поверхности мерзлых пород, является важным механизмом формирования водных ореолов рассеяния рудных месторождений, обеспечивающим поставку рудных компонентов из глубины в латеральный поток оттаивающего деятельного слоя. Вместе с оттаиванием деятельного слоя начинается обратное движение как пленочной влаги, так и гравитационных вод (атмосферные осадки).

Через деятельный слой в мерзлую зону проникает плотная переохлажденная вода, максимально насыщенная вследствие низкой температуры газами атмосферы (O_2 , CO_2), способствующими выветриванию горных пород и особенно сульфидных руд. Однако механизм миграции пленочной воды и растворенных в ней компонентов определяется не только движением к фронту промерзания, но также литологией пород. Причем физико-химические процессы идут достаточно интенсивно. Очень показательны в этом отношении эксперименты М.Н. Дербеневой, показавшей, что на контакте мергеля, имеющего 8,3% незамерзшей воды при $-3,2^\circ C$, и покровного суглинка (12,1% при той же температуре) происходят процессы перераспределения воды и растворенных компонентов. В результате продолжительного контакта мергеля и покровного суглинка (12 мес) количество воды в образцах мергеля стало больше, а в образцах покровного суглинка - меньше. Произошло обогащение мергеля натрием, кальцием и магнием с одновременным уменьшением их в приконтактных частях покровного суглинка. Калий же, наоборот, перемещался от мергеля к суглинку в соответствии с концентрационным градиентом, несмотря на противоток влаги.

Изложенное позволяет уверенно говорить о том, что вся криолитозона и каждый ее элемент являются полем активно протекающих геохимических процессов.

Сделаем основные выводы.

1. Криолитозона достаточно хорошо проницаема физически как для воды, так и для атмосферных газов.

2. Даже в наиболее низкотемпературных частях криолитозоны имеется незамерзшая пленочная вода. Эта вода способна к миграции вместе с растворенными в ней компонентами.

3. Для реакций в системе вода-порода-растворенное вещество достаточно наличия тонких водных пленок.

4. В криолитозоне, прежде всего вследствие наличия деятельного слоя, существуют энергетические градиенты, способствующие миграции химических компонентов, в том числе оттоку продуктов химических реакций.

Проницаемость криолитозоны и миграция влаги в ней приводят к значительным геохимическим следствиям. Двигающаяся незамерзшая влага криолитозоны - основной агент выветривания горных пород. Еще А.Е. Ферсман и С.С. Смирнов обращали внимание на наличие растворимых и малоустойчивых соединений в зоне окисления месторождений в пределах криолитозоны, изучаемых позже различными исследователями, в том числе гидрогеохимики С.Л. Шварцевым, В.Н. Макаровым, Л.Л. Беловой, Э.С. Лесановым и др.

В зоне многолетнемерзлых пород на сульфидных месторождениях установлено развитие мощной зоны окисления преимущественно первых стадий, причем даже в приповерхностных ее частях отмечается накопление растворимых сульфатных минералов. В период оттаивания деятельного слоя происходит интенсивный вынос металлов и сульфатов из приповерхностной части зоны окисления.

Несмотря на то, что грунт при замораживании приобретает высокие прочностные свойства, внутреннее его напряжение

Таблица 50

Характеристики водных потоков рассеяния
двух полиметаллических месторождений

Область распространения	рН	Цинк		Медь		Свинец	
		Концентрация, мг/л	Протяженность, км	Концентрация, мг/л	Протяженность, км	Концентрация, мг/л	Протяженность, км
В зоне мерзлоты (Армань)	4,5-6	$(10^{-1} \div 1)n$	2,5-3	$n \cdot 10^{-2}$	2	$(10^{-2} \div 10^{-3})n$	1,5
Вне зоны мерзлоты (месторождение Ахобе)	4-6,2	$(10^{-1} \div 1)n$	3	$n \cdot 10^{-2}$	2,5	$n \cdot 10^{-2}$	1,2

также возрастает. В результате этого грунт "более готов" к разрушению при оттаивании. Это согласуется с наблюдениями Н.Г. Бобова и И.А. Тютюнова, которые говорят о наиболее интенсивном понижении рельефа в горноскладчатых областях с мерзлой зоной в результате интенсивного выветривания. Такое понижение вовлекает новые порции невыветрелых пород (в том числе руд) в процессы выветривания быстрее по сравнению с зоной без мерзлоты.

Результаты исследований на полиметаллических месторождениях в зоне криогенеза и вне ее приведены в табл. 50. Как видим, характеристики водных потоков по основным рудным элементам очень близки. Такие же результаты получены при исследовании близповерхностных золото-серебряных месторождений на Северо-Востоке в зоне развития многолетнемерзлых пород и на Дальнем Востоке вне этой зоны: контрастности водных ореолов рассеяния рудных элементов и протяженности их практически аналогичны.

О возможности эффективных гидрогеохимических поисков рудных месторождений, в том числе закрытого типа в зоне многолетней мерзлоты, свидетельствуют Ю.Ю. Бугельский, С.Л. Шварцев, Е.Е. Кузьмин, М.А. Всеволожская, В.Л. Макаров, М.А. Садилов и другие исследователи.

Некоторые характеристики гидрогеохимических полей различных месторождений Якутии приведены в табл. 51. По выраженности элементов в гидрогеохимических полях и пространственным характеристикам ореолов они близки используемым в сравнительном анализе месторождениям, расположенным за пределами зоны мерзлоты. Корреляционный анализ показал, что в гидрогеохимических полях формируются характерные для данных

Таблица 51

Основные гидрогеохимические признаки рудных месторождений Якутии
(по В.Н. Макарову)

Месторождения	Прямые признаки	Косвенные признаки	Характеристика ореолов и потоков рассеяния
Золоторудные			
Плащеобразные залежи окисленных руд в карстовых депрессиях	Au	Ag, Mn, Sb, Sn, Ti, Be, SO ₄ ²⁻	Площадь ореолов до первых десятков квадратных километров
Крутопадающие жилы и сопряженные с ними субгоризонтальные залежи полисульфидного и пирит-анкеритового составов	Au	Zn, Pb, Ag, Sn, Mo, Be, SO ₄ ²⁻	Протяженность потоков 0,4-8,1 км

Месторождения	Прямые признаки	Косвенные признаки	Характеристика ореолов и потоков рассеяния
Золотосурьмяные			
Зоны дробления с золотоносными кварц-антимонитовыми жилами, линзами, гнездами	Sb, Au	As, Hg, Co, Ga, Pb, Ge, SO_4^{2-}	Площадь ореолов до первых десятков квадратных километров, протяженность потоков 0,4 км
Оловорудные			
Сульфидно-касситеритовые	Sn	As, B, F, Pb, Zn, Hg, Cu, SO_4^{2-}	Площадь ореолов - первые квадратные километры, протяженность потоков до 1 км
Оловянно-редкометальные	Sn, Li	As, Bi, Ag, Be, P	Протяженность потоков - первые километры
Медно-вольфрамовые и вольфрамовые	W, Sn, Cu	As, Zn, B, Co, Be, Ba	Протяженность потоков - первые километры
Полиметаллические	Pb, Ag, Zn	Sn, Cd, Cu, As, Hg, Ge, SO_4^{2-}	Площадь ореолов 1 - 6 км ² . Протяженность потоков 1-4 км
Ртутные	Hg	Sb, As, Ba, SO_4^{2-}	Протяженность потоков до 1 км
Медно-никелевые	Cu, Ni	Ti, Mn, Zn, Cr, Ag, V, Pb, Co, Zr, Sn	Протяженность потоков 0,5-1 км
Алмазные			
Кимберлитовые трубки в карбонатных породах	-	Nb, Cr, Mn, Ti, V, Ag, As, Ga, Co	Слабоконтрастные, прерывистые ореолы площадью (0,1±1) п

типов руд парагенетические группы независимо от того, находятся месторождения в зоне криогенеза или вне ее.

Таким образом, в гумидных районах криолитозоны развитие многолетнемерзлых пород не препятствует формированию гидрогеохимических полей рудных месторождений, а характеристики полей (комплексность, контрастность, протяженность, площадь) близки для обеих зон.

Условия формирования гидрогеохимических полей рудных месторождений в аридных регионах

Эти условия изучены благодаря работам Е.Е. Беляковой, А.А. Бродского, Ю.Ю. Бугельского, К.М. Давлетгалиевой и И.Г. Дивеева, Н.И. Еникеева, С.Р. Крайнова, В.Ф. Скрыбина, автора настоящей работы и других исследователей.

Наибольшая по сравнению с прочими регионами величина *R-LE*

Средние содержания некоторых рудных элементов в водах зоны гипергенеза гумидной и аридной областей (по С.Л. Шварцеву), мг/л

Зона	Cu	Pb	Zn	As	Mo	Co	Fe	Ag	SO ₄ ²⁻
Гумидная	4,78	2	28	1,95	1,43	0,64	482	0,25	11,9
Аридная	8,88	3,07	57,6	2,55	4,72	1,21	825	0,44	328

Примечание. Содержание SO₄²⁻ дано в мг/л.

определяет режим испарительной концентрации подземных вод, что ведет к прогрессивному накоплению солей в растворе. И это касается не только макро-, но и части микрокомпонентов, особенно формирующих комплексы с сульфат-ионом, и хлором, в связи с чем фоновые концентрации некоторых элементов-халькофилов (Cu, Zn и др.) выше по сравнению с гумидными зонами (рис. 11, табл. 52).

Фон сульфат-иона в аридных районах настолько высок, что его гидрогеохимическое поле аналитически иногда выделить чрезвычайно трудно.

Однако, несмотря на возможности накопления более высоких фоновых концентраций за счет общего выветривания пород и испарительной концентрации, гидрогеохимические поля рудных месторождений в аридных зонах выглядят менее контрастно по сравнению с гумидными (табл. 53). Из известных этапов формирования водных ореолов рассеяния вокруг рудных тел, сформулированных А.А. Бродским [3], первые три (разложение рудных минералов, перевод их в растворимое состояние и миграция в водной среде) затруднены в связи с малым количеством воды, слабой ее агрессивностью и повышенной общей минерализацией

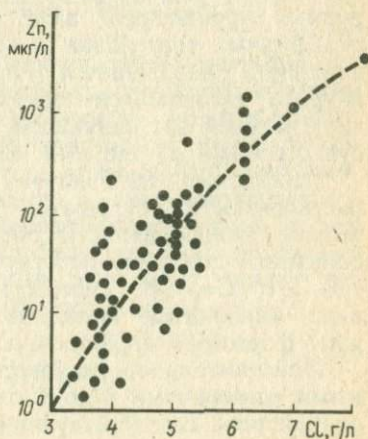


Рис. 11. Тенденция возрастания концентраций цинка при увеличении хлоридности вод (по данным Г.А. Голевой)

Характеристика гидрогеохимических полей месторождений гипогенных

Климатические условия	Тип ландшафтов	Средний состав воды	pH
Гумидные (зона выщелачивания)	Горно-луговой	M _{0,32} $\frac{HCO_3 71 SO_4 22 Cl 5}{Ca 59 Mg 30 Na 16}$	6,5-7,1
Аридные (зона континентального засоления)	Горно-степной	M _{0,5} $\frac{HCO_3 75 SO_4 18 CO_3 5 Cl 5}{Ca 64 Mg 18 Na 18}$	7,5

(главным образом карбонатной составляющей), способствующей образованию слаборастворимых солей. Четвертый этап - выход компонентов, прежде всего катионов, из природного раствора, напротив, облегчен вследствие значительной общей минерализации вод и процессов испарительной концентрации.

В связи с недостатком влаги в зоне аэрации, ограниченным количеством кислорода, проникающего в зону гипергенеза главным образом с интенсивно аэрированными, но незначительными по объему атмосферными осадками, в зоне окисления наблюдается замедленность реакций окисления, выщелачивания минералов и перевода их в растворимое состояние. Такая замедленность приводит к тому, что хемогенным путем перерабатывается меньшая рудная масса, участвующая в формировании гидрогеохимического поля, тогда как выпадение минералов из вод облегчено. Часто это приводит к нечеткости разделения зоны окисления сульфидных руд на стадии, вследствие чего на месторождениях нередко вместе встречаются минералы, относящиеся к различным стадиям развития зоны окисления.

Характерна распространенность карбонатов, связанная с повышенной для аридных районов карбонатностью обстановки. На рудных проявлениях даже при наличии небольшого количества сульфидных минералов в верхних частях рудных тел и на поверхности наблюдается "прозелень" малахита или "просинь" азурита, являющаяся продуктом реакции гидрокарбонатных ионов минеральной составляющей природных вод с выносимыми из руд сульфатными растворами металлов.

Выпадение карбонатов металлов определяется различием растворимостей сульфатов и карбонатов металлов в условиях высокой карбонатности обстановки. В аридных условиях карбонатная среда препятствует водной миграции элементов Zn, Pb, Cu, Co, Ni, способствует выведению их из растворов в виде карбонатов металлов (смитсонит, церуссит, малахит и др.), формируя карбонатную стадию зоны окисления.

Действительно, равновесие между сульфатными и карбонатными минералами в зоне окисления месторождений определяется отношением соответствующих произведений растворимости ПР:

боратов в условиях гумидного и аридного климата (по С.Р. Крайнову)

Содержание, мкг/л					Протяженность ореола, км	Контрастность аномалии
Zn	Cu	As	B	F		
5-1000	2-450	2-300	10-1000	200-3000	4-5	100
5-30	2-60	2-200	50-2000	200-1700	$n \cdot 10^{-1}$	40-50

$$\frac{ПР MeSO_4}{ПР MeCO_3} = \frac{a_{Me^{+2}} a_{SO_4^{2-}}}{a_{Me^{2+}} a_{CO_3^{2-}}} = \frac{a_{SO_4^{2-}}}{a_{CO_3^{2-}}}$$

т.е. той же величиной определится и отношение активностей сульфат- и карбонат-ионов.

Таким образом, момент перехода сульфатной стадии зоны окисления в карбонатную выразится неравенством

$$\frac{a_{SO_4^{2-}}}{a_{CO_3^{2-}}} \leq q,$$

где q - отношения произведений растворимости, величины которых известны (табл. 54).

Однако это справедливо для минералов - простых солей. В случае двойных гидроксокарбонатных солей (малахита, азурита, гидроцеруссита) необходимо знать также активности металлов и OH-ионов в воде. Для малахита, например,

$$q = \frac{a_{Cu^{2+}} a_{SO_4^{2-}}}{a_{Cu^{2+}}^2 a_{CO_3^{2-}} a_{OH^-}^2} = \frac{a_{SO_4^{2-}}}{a_{Cu^{2+}} a_{CO_3^{2-}} a_{OH^-}^2}$$

В табл. 54 приведены отношения произведений растворимости, являющиеся граничным условием перехода сульфатной стадии зоны окисления в карбонатную, позволяющие прогнозировать условия этого перехода. Это особенно важно для аридных обстановок локализации сульфидных руд, условий развития щелочных вод пенепленов и т.д. Например, в зоне континентального засоления, когда наряду с минерализацией воды растет pH, ситуации для выпадения малахита благоприятны, поскольку в случае средних реальных концентраций SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , меди и pH (соответственно 100 мг/л; 100 мг/л; 100 мкг/л и 8)

$$\frac{a_{SO_4^{2-}}}{a_{Cu^{2+}} a_{CO_3^{2-}} a_{OH^-}^2} = q = 3,6 \cdot 10^6,$$

Произведения растворимостей и их отношения для вторичных минералов зоны окисления сульфидных месторождений

Минерал	ПР	Отношения ПР
Сидерит Fe_2SO_3	$2,86 \cdot 10^{-11}$	$\frac{\text{ПР}_{\text{FeSO}_4}}{\text{ПР}_{\text{FeCO}_3}} = 1,9 \cdot 10^{12}$
FeSO_4	54,3	
$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	850	$\frac{\text{ПР}_{\text{ZnSO}_4}}{\text{ПР}_{\text{ZnCO}_3}} = 1,7 \cdot 10^{13}$
Смитсонит ZnCO_3	$5,01 \cdot 10^{-11}$	$\frac{\text{ПР}_{\text{PbSO}_4}}{\text{ПР}_{\text{PbCO}_3}} = 4,55 \cdot 10^7$
Англезит PbSO_4	$1,72 \cdot 10^{-8}$	
Церуссит PbCO_3	$3,58 \cdot 10^{14}$	$\frac{\text{ПР}_{\text{CuSO}_4}}{\text{ПР}_{\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2}} = 1,35 \cdot 10^{35}$
Гидроцеруссит [$\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$]	$1,37 \cdot 10^{-47}$	
CuSO_4	90	$\frac{\text{ПР}_{\text{CuSO}_4}}{\text{ПР}_{\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2}} = 7,5 \cdot 10^{46}$
Малахит [$\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$]	$6,64 \cdot 10^{-34}$	
Азурит [$\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})$]	$1,2 \cdot 10^{-45}$	$\frac{\text{ПР}_{\text{PbSO}_4}}{\text{ПР}_{\text{Pb}(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2}} = 7,2 \cdot 10^{32}$

а это значение меньше отношения ПР ($3,6 \cdot 10^6 \ll 1,35 \cdot 10^{35}$). Однако при наличии значительных содержаний карбонатных или гидрокарбонатных ионов часть концентраций элементов-катионов может мигрировать в виде карбонатных или гидрокарбонатных комплексов металлов.

На месторождениях в аридной зоне часто фиксируются вторичные сульфаты, фосфаты и гидроксиды элементов. Таким образом, гидрогеохимическое поле рудного месторождения быстрее "гасится" и быстрее сливается с фоном в аридных районах по сравнению с гумидными (см. табл. 40, 41). Сказанное относительно роли высокой минерализации вод (прежде всего карбонатности) в процессах миграции элементов и формирования гидрогеохимических полей в значительной степени касается рудных элементов-катионов. Легко показать [16, 20], что с ростом общей минерализации вод, увеличением ее разнообразия (т.е. при наличии карбонатных, гидрокарбонатных, сульфатных, фосфатных и других компонентов анионной составляющей) растут возможности генерации комплексных (чаще анионогенных) соединений в водах, с одной стороны, и выпадения в осадок слабо растворимых солей в основном катионогенных элементов, с другой. Таким образом, возможности миграции анионогенных ионов по сравнению с катионами в условиях аридного климата увеличиваются.

В аридных районах по сравнению с гумидными более интен-

Гидрогеохимические аномальные характеристики некоторых природных объектов в условиях аридных районов (Афганистан)

Месторождение	Комплекс компонентов	Фоновые содержания, мкг/л	Аномальные содержания элементов в водах, мкг/л		Протяженность водного ореола, км
			Минимальные	Максимальные	
Меднорудные (Кабульский район)	Cu	0,3-0,8	3-5	<20	<1,5
	Zn	0,1	0,5-1	<30	<2,3
	Co	0,1	0,3-0,5	1	<0,5
	Fe	300	1000	<3000	<1
* Другие элементы : Cr, Ni, Mo					
Редкометалльное жильного типа (Центральный Гиндукуш)	Cu	0,3	0,5-1	3	0,5-1
	Zn	0,1	0,1-0,3	1	<0,7
	B	0,1	0,1	0,1	0,3-1
	Be	0,1	0,3-1	10	<1,5
	W	0,1	0,5	0,5	<0,7
* Другие элементы : As, Sc, Mo					
Редкометалльные пегматиты (Нуристан)	Sc	0,1	0,3-0,5	1	0,3-0,5
	V	0,1	0,3-0,5	1	0,5-1
	Ti	10	80-100	<200	0,5-1,5
	Ga	0,1	0,3-0,5	0,5-1	0,3-0,5
	Be	0,1	0,1	0,3	0,5-0,7
* Другие элементы : Al, Yb, Zr					

* Элементы, встречающиеся периодически в аномальных количествах в водах.

сивно проявляется такой механизм извлечения микроэлементов из растворов, как соосаждение их с выпадающими из раствора солями высококларковых элементов. Именно этим объясняются часто значительные концентрации Cu, W, Be, TR, Sc и других микроэлементов в многочисленных корочках гипсов, карбонатов, гидроксидов железа.

Гидрогеохимические характеристики природных объектов для типичного аридного региона Средней Азии (Афганистана) приведены в табл. 55.

Разницу в формировании гидрогеохимических полей и поведения элементов в водах в зависимости от физико-географических условий более строго можно продемонстрировать с помощью физико-химических расчетов, которые будут приведены ниже.

Влияние рельефа

Рельеф является важным фактором формирования гидрогеохимических полей рудных месторождений, оказывая непосредственное влияние на интенсивность водообмена. Этот вопрос подробно освещен в работах В.М. Степанова, проследившего возникновение высотной гидрогеохимической зональности в горноскладчатых областях. Для условий Дальнего Востока зависимость минерализации и изменения химического состава вод от величины абсолютных отметок рельефа показана В.З. Рубейкиным (1970). А.М. Эленбогеном установлены количественные связи между расчлененностью рельефа и изменением минерализации. Связь между расчлененностью рельефа $1/J$ (где J - плотность речной сети, км/км²) и минерализацией M показана на рис. 12. Рассчитанный коэффициент корреляции равен 0,893 при допустимых значениях r 0,381 и 0,487.

Связь состава и минерализации воды с абсолютными отметками рельефа отмечается и другими исследователями и выражается известными закономерностями высотной гидрогеохимической зональности.

Интересно, что формирование гидрогеохимического поля локального природного объекта, прежде всего рудного месторождения, подчиняется как, раз обратной закономерности: контрастность и комплексность гидрогеохимического поля при прочих равных условиях возрастают с увеличением расчлененности рельефа. Это связано с активностью дренирования рудного поля, поскольку увеличение степени дренированности месторождения увеличивает возможности выноса рудных элемен-

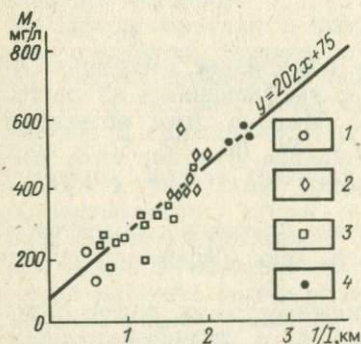


Рис. 12. Корреляционная связь между общей минерализацией и расчлененностью рельефа (по А.М. Эленбогену). Абсолютные отметки, м: 1 - 600-1000; 2 - 1000-1400; 3 - 1400-1800; 4 - 1800-2000

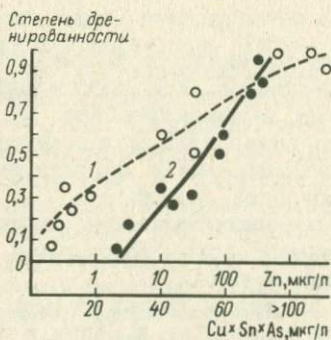


Рис. 13. Зависимость концентраций цинка (1) и произведения концентраций меди, олова и мышьяка (2) от степени дренированности территории в пределах гидрогеохимических полей оловополиметаллических месторождений в горноскладчатых областях

тов. Обозначив степень дренированности произведением густоты гидрографической сети (в км/км²) на глубину вреза (разность максимальных и минимальных отметок рудного поля - в км), получим безразмерную величину, по которой можно сравнить однотипные по минеральным характеристикам объекты, локализованные в различных частях рельефа (приводораздельной, придолинной и промежуточной). Связь между дренированностью рудных полей касситерит-силикатной формации и модалным содержанием цинка (см. рис. 12, кривая 1), а также между дренированностью и мультипликативной аномалией (данные спектрального анализа) основных трех рудных элементов для этого типа месторождений (Cu, As, Sn) приведена на рис. 13. Как видим, прослеживается четкая прямая зависимость контрастности проявления гидрогеохимического поля от степени дренированности. Практика показывает, что горноскладчатые области удобно районировать по степени дренированности рудных полей, исходя из следующих ее значений: более 0,8; 0,8-0,1; меньше 0,1. Чаще всего значение 0,8 относится к абсолютным отметкам более 2000 м, 0,8-0,1 - 2000-500 м, а величина 0,1 - менее 500 м (низкогорье).

С приближением к водоразделу для рудных тел, залегающих выше уровня грунтовых вод, увеличивается мощность зоны окисления, ибо последняя определяется мощностью зоны аэрации, которая увеличивается с приближением к водоразделам. Таким образом, в приводораздельных частях рельефа увеличивается количество окисляющейся рудной массы. Поэтому эффект дренированности особенно ярк для сульфидных или сульфидсодержащих месторождений.

ВЛИЯНИЕ ГИДРОГЕОЛОГИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ НА ФОРМИРОВАНИЕ ГИДРОГЕОХИМИЧЕСКИХ ПОЛЕЙ РУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Гидрогеологическая зональность

На фоне гидрогеологической зональности гидрогеохимические поля рудных месторождений представляют собой явление азональное.

Горизонтальная или широтная зональность заключается в смене типов грунтовых вод по составу и минерализации с севера на юг: на севере, в зоне тундры и лесотундры (зона I) распространены ультрапресные и пресные гидрокарбонатные кальциевые, нередко гидрокарбонатно-кремниевые воды, обогащенные органическим веществом, слабокислые - нейтральные; южнее, в зоне смешанных и хвойных лесов (зона II) минерализация возрастает до 0,3 г/л, уменьшается количество органических веществ и иона оксида кремния, воды становятся гидрокарбонатными со смешанным катионным составом, чаще кальциевым, со слабокислым - слабощелочным рН; еще южнее, в

степной и лесостепной зонах (зона III), минерализация грунтовых вод достигает 1-3 г/л, их преобладающий состав гидрокарбонатно-сульфатный. Это зона переходная от области выщелачивания к области континентального засоления. И, наконец, на юге аридные условия формируют зону грунтовых сульфатно-хлоридных натриевых (и даже хлоридных натриевых) вод со слабощелочной (рН от 7,1 до 7,7) реакцией и повышенной (до 5 г/л) минерализацией, а в крайнем своем выражении с минерализацией до 30 г/л (зона IV). Отметим также повышенную карбонатность обстановки по сравнению с северными зонами, хотя доля карбонатности в суммарной минерализации невысока.

Приуроченность гидрогеохимического поля к той или иной зоне отражается на его характеристиках. Например, очень ярко это проявляется на миграции компонентов поля в зависимости от наличия или отсутствия в водах органического вещества. С.Р. Крайновым показано, что в гидрогеохимических полях нефелиновых сиенитов доля органических комплексов редких элементов - комплексобразователей резко увеличивается в зоне полярно-тундровой (зона I) по сравнению с лесной (зона II). Например, доля ниобия, связанного с органикой, в лесотундровой зоне (Кольский полуостров, Ловозерский массив) составляет 13-100%, титана - 10-30%. В зоне смешанных лесов (Урал, Вишневогорский массив) органические комплексы этих элементов отсутствуют (эксперименты С.Р. Крайнова). Это явление находит отражение в методике поисков: вводится операция по предварительному разрушению органических комплексов элементов. В области континентального засоления по сравнению с областью выщелачивания резко возрастает содержание практически всех макрокомпонентов (табл. 5б), что имеет по крайней мере два геохимических следствия: во-первых, увеличиваются возможности выпадения труднорастворимых соединений; во-вторых, резко увеличивается доля закомплексованных ионов.

С целью выяснения гидрогеохимической структуры гидрогеологических зональностей были подобраны типовые пробы химического состава подземных вод зоны гипергенеза и гидрогео-

Таблица 5б

Средний химический состав вод зоны гипергенеза областей выщелачивания и континентального засоления (по С.Л. Шварцеву), мг/л

Объект исследования	HCO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-	F^-	Na^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	K^+	SiO_2	$\text{CO}_2\text{св}$
Воды области выщелачивания	132	11,9	-	0,32	13,9	26,1	8,37	1,94	15,3	25,9
Воды области континентального засоления	344	328	202	0,97	172	115	59,4	15,2	26	26,3

химических полей месторождений, принадлежащих различным гидрогеологическим зонам. Компьютерные физико-химические расчеты состояний элементов произведены по программе, составленной Г.А. Соломиным (MIF-1), а также приняты во внимание результаты работ различных исследователей по формам миграции элементов в подземных водах зоны гипергенеза.

Гидрогеохимическая структура гидрогеологических зональностей в зоне гипергенеза определяется двумя основными противоположно направленными процессами: комплексообразованием, способствующим миграции элементов в водах (в особенности элементов, склонных к образованию малорастворимых минералов), и аутигенным минералообразованием.

Исходя из этого следует рассмотреть как состояние элементов в водах в зависимости от принадлежности вод к той или иной гидрогеологической зоне, так и возможности выпадения вторичных минералов из растворов. Среди последних особый интерес представляет так называемый контрольный минерал - минерал с минимальной растворимостью в конкретных условиях той или иной зоны, ибо он и является ограничителем максимально возможных при прочих равных условиях концентраций элемента, которые способны накопиться в водах.

Химический состав вод, определенный граничными условиями перехода компонентов из пород в воду, а затем из воды в породу, имеет, следовательно, три этапа формирования: 1) перехода элемента из пород в воду; 2) миграции в растворенном состоянии; 3) перехода обратно в твердую фазу. Балансовое уравнение всего процесса для определенного рудного элемента (металла) будет таким:

$$Q_{Me} = M_1 + M_2 + M_3 + \dots + M_n + C_n, \quad (1)$$

где M_1, M_2, \dots, M_n - количество металла, образующееся в последовательном ряду вторичных минералов при гипергенном преобразовании первичного минерала; C_n - количество металла, перешедшее в раствор после завершения преобразования в последовательном ряду, состоящем из n минералов.

Если образование каждого нового минерала назвать ступенью преобразования, то баланс первой ступени будет: $Q_{Me} = M_1 + C_1$, где C_1 - количество металла, переходящее в раствор в соответствии с ПР (с учетом комплексообразования) минерала I ступени преобразования.

На II ступени преобразования второй в ряду вторичный минерал может использовать для своего формирования количество металла, равное C_1 , и оставить в растворе C_2 после образования M_2 , т.е. $C_1 = M_2 + C_2$. Соответственно на II ступени $Q_{Me} = M_1 + M_2 + C_2$. На III ступени $C_2 = M_3 + C_3$, а балансовое уравнение примет вид

$$Q_{Me} = M_1 + M_2 + M_3 + C_3.$$

На ступени n приходим к исходному балансовому уравнению.

Конечно, ряд не может быть строго последовательным, но главное состоит в том, что формирование каждого последующего минерала жестко зависит от концентрации металла, оставшегося в растворе в соответствии с ПР минерала предыдущей ступени (с учетом комплексообразования). Именно поэтому перспектива накопления смитсонита (ПР предыдущего в ряду $ZnSO_4 \cdot 7H_2O - 1,5 \cdot 10^{-2}$) в гипергенной зоне велика, а церуссита (ПР предыдущего в ряду англезита $1,72 \cdot 10^{-8}$) мала.

Таким образом, каждый предыдущий минерал контролирует формирование всех последующих. Отсюда ясно, что основным контрольным минералом, определяющим максимально возможную концентрацию в водах в данных условиях, является минерал с минимальной растворимостью. Изучение отдельных ступеней преобразования балансового уравнения (1) имеет большое значение для понимания процессов рассеяния элементов в зоне гипергенеза. Особенно важно это в связи с преобразованием сульфидной минерализации в ряду сульфид - вторичные минералы - остаточная концентрация металла в растворе.

Расчетная оценка миграции компонентов в растворе и перехода их в твердую фазу исходя из химического состава конкретных проб производилась:

по состояниям рудных элементов в природном растворе;

максимальным расчетным концентрациям элемента с учетом комплексообразования и по отношению к определенному минералу; при этом контрольным считался минерал с минимальным значением ПР;

степени насыщенности компонентами, составляющими определенный минерал, где за границей значения 0,1 и выше минерал считается близким к выпадению из раствора.

Наряду с растворимостью минерала остаточная (фоновая) концентрация в водах определяется также сорбционной емкостью вмещающих пород и динамикой природных вод.

Исходя из изложенных положений, разберем влияние зональности на химический состав вод и формирование гидрогеохимических полей рудных месторождений.

Влияние горизонтальной зональности на формирование гидрогеохимических полей рудных месторождений

В самой северной зоне I - ультрапресные, кремниевые, слабокислые-близнейтральные, обогащенные органическим веществом, воды тундры и лесотундры обладают весьма значительным потенциалом растворения и являются крайним, наиболее ярким случаем природных вод выщелачивания. Степени насыщенности растворов ионами, рассчитанные по конкретным анализам вод с учетом произведения растворимостей минералов, демонстрирующего возможности выпадения их из вод в этой зоне, показывают, что таких минералов, кроме гидроксидов алюминия,

нет - недостаточны концентрации для их выпадения из растворов. Таким образом, характерная черта поверхностных и грунтовых вод этой зоны - дефицит насыщения минеральными компонентами. Заметим, однако, что гидроксид алюминия - активнейший сорбент микроэлементов из вод, и выпадение части микроэлементов с ним - процесс обязательный.

Низкая минерализация вод предоставляет мало возможностей для формирования неорганических комплексов в этой зоне. Неорганические состояния элементов, рассчитанные для водных проб, отобранных в этой зоне (Кольский полуостров), приведены в табл. 57. Как видно, подавляющее представительство для рассмотренных элементов остается за простыми ионами, не связанными в комплексы. Это касается как микрокомпонентов (Na, K, Ca, Mg), так и рудных элементов, имеющих большие возможности для комплексообразования. Рудные элементы очевидно дифференцируются по формам неорганических состояний, демонстрируя тем не менее тяготение к самой простой ионной форме.

Однако рассмотрение органического комплексообразования вносит значительные коррективы в изложенное. Заметим, что количество органических веществ в этой зоне намного больше по сравнению с другими.

Роль ОВ для водной миграции рудных элементов в этой зоне гораздо значительнее, чем в других зонах с меньшим количеством органики в водах. Особенно это касается поверхностных и грунтовых вод и верховодки. Большая доля рудных элементов мигрирует в виде высокомолекулярных органических соединений и коллоидов, причем для вод вне рудных полей наблюдается прямая корреляция концентраций металлов и ОВ. Эта корреляция нарушается в пределах гидрогеохимических полей рудных месторождений в связи с трансформацией состояний элементов в водах и увеличения доли неорганических комплексов. Большая часть металлов связана в фульватные комплексы.

На фоне ультрапресных вод северной тундрово-лесной зоны особенно ярко выделяются контрастные "пятна" гидрогеохимических полей сульфидных месторождений и резко отличных от них редкометальных месторождений в щелочных породах. Причем выделяются они не только аномальными концентрациями, но и их состояниями, в полной мере подтверждающая мысль о специфичности состояний элементов в гидрогеохимических полях месторождений по отношению к водам этой северной зоны (см. табл. 57).

Расчеты для вод сульфидных месторождений по зоне I показывают, что в пределах гидрогеохимического поля месторождения (прежде всего на его периферии) происходит интенсивное выпадение вторичных минералов, особенно гидроксидов железа, которые к тому же активно сорбируют рудные элементы. Обнаружение вторичных рудных минералов в этой зоне (прозелени малахита, свинцовых охр и др.) является хорошим поисковым признаком руды, тогда как такой же признак в зоне конти-

Таблица 57

Состояния элементов в водах зоны I и в гидрогеохимических полях, расположенных в этой зоне сульфидных и редкометалльных месторождений, связанных со щелочными породами (доля неорганического состояния для каждого элемента уменьшается сверху вниз)

Объект исследования	Cu	Zn	Pb	Co	Al	Cd	Fe	As	F
Ультрапресные воды зоны I	Cu^{2+} CuФК и другие органические комплексы	Zn^{2+} ZnФК и другие органические комплексы	Pb^{2+} PbФК и другие органические комплексы	Co^{2+} CoФК и другие органические комплексы	$Al(OH)_3$ Органические комплексы	Cd^{2+} CdФК и другие органические комплексы	Fe^{2+} FeФК и другие органические комплексы	AsO_4^{3-}	F^- F^- органические комплексы
Гидрогеохимические поля сульфидных месторождений	Cu^{2+} $CuSO_4^0$ $Cu(SO_4)_2^{2-}$ Органические комплексы	$Zn(SO_4)_2^{2-}$ $ZnSO_4^0$ Zn^{2+} Органические комплексы	$PbSO_4^0$ Pb^{2+} $Pb(SO_4)_2^{2-}$ Органические комплексы	Co^{2+} $CoSO_4^0$ Органические комплексы	Al^{3+} $AlSO_4^+$ $Al(OH)_3$ $AlOH^{2+}$ $Al(SO_4)_2^{2-}$ $AlHCO_3^+$	Cd^{2+} $CdSO_4^0$ Органические комплексы	Fe^{2+} $FeSO_4^0$ Органические комплексы	$H_2AsO_4^-$	AlF^{2+} Органические комплексы
Гидрогеохимические поля редкометалльных месторождений, связанных с щелочными породами	$Cu(CO_3)_2^{2-}$ $Cu(CO_3)^0$ Органические комплексы	$Zn(CO_3)_2^{2-}$ $ZnCO_3^0$ $ZnOH^+$ Zn^{2+} Органические комплексы	$Pb(OH)_2^0$ $PbOH^+$ $Pb(CO_3)_2^{2-}$ $PbCO_3^0$ Органические комплексы	$Co(CO_3)_2^{2-}$ Co^{2+} $CoOH^+$ Органические комплексы	-	$Cd(CO_3)_2^{2-}$ $CdOH^+$ $CdCO_3^0$ Cd^{2+} Органические комплексы	$Fe(CO_3)_2^{2-}$ $Fe(CO_3)^0$ Fe^{2+} Органические комплексы	AsO_4^{3-} $HAsO_4^{2-}$ $CaAsO_4^-$	Органические комплексы

нентального засоления менее ценен, поскольку выпадение минералов из раствора облегчено. Расчетные максимальные концентрации рудных халькофильных элементов для условий равновесия с твердой фазой (контрольным минералом) очень высоки (табл. 58), что говорит об огромном потенциале растворения вод этой зоны.

Контрольными минералами для выпадения рудных компонентов из раствора являются карбонаты и силикаты. Однако значительный дефицит компонентов в воде не способствует выпадению из растворов этих минералов в северной тундрово-лесной зоне.

Зона II, занимающая пространства смешанных лесов и тайги, в связи с недостаточной освоенностью является ареной ведения как региональных, так и локальных поисковых работ. Это зона развития слабокислых-околонеutralных гидрокарбонатных вод смешанного катионного, но чаще кальциевого состава с большим потенциалом растворения и выщелачивания. Расчеты показывают, что для выпадения из вод обычных вторичных минералов кон-

Таблица 58

Максимально возможные концентрации элементов, исходя из условий равновесия с твердой фазой контрольного минерала (в скобках), мг/л

Номер пробы	Железо (FeCO ₃)	Цинк (смитсонит)	Свинец (церуссит)	Медь (малахит)
Зона I				
23	$0,6 \cdot 10^6$	$0,12 \cdot 10^7$	$0,27 \cdot 10^4$	$0,26 \cdot 10^4$
24	$0,11 \cdot 10^6$	$0,22 \cdot 10^6$	$0,51 \cdot 10^3$	$0,41 \cdot 10^3$
25	$0,45 \cdot 10^5$	$0,91 \cdot 10^5$	$0,21 \cdot 10^3$	$0,18 \cdot 10^3$
28	$0,79 \cdot 10^5$	$0,16 \cdot 10^6$	$0,37 \cdot 10^3$	$0,17 \cdot 10^3$
29	$0,79 \cdot 10^6$	$0,15 \cdot 10^7$	$0,35 \cdot 10^4$	$0,41 \cdot 10^4$
Зона II				
42	$0,63 \cdot 10^2$	$0,13 \cdot 10^3$	$0,32 \cdot 10^0$	$0,23 \cdot 10^0$
43	$0,41 \cdot 10^2$	$0,51 \cdot 10^2$	$0,25 \cdot 10^0$	$0,11 \cdot 10^0$
44	$0,28 \cdot 10^2$	$0,57 \cdot 10^2$	$0,15 \cdot 10^0$	$0,15 \cdot 10^0$
45	$0,21 \cdot 10^2$	$0,43 \cdot 10^2$	$0,12 \cdot 10^0$	$0,11 \cdot 10^0$
Зона III				
1	$0,15 \cdot 10^1$	$0,39 \cdot 10^1$	$0,14 \cdot 10^{-1}$	$0,19 \cdot 10^{-1}$
4	$0,2 \cdot 10^1$	$0,72 \cdot 10^1$	$0,21 \cdot 10^{-1}$	$0,23 \cdot 10^{-1}$
6	$0,22 \cdot 10^1$	$0,38 \cdot 10^1$	$0,16 \cdot 10^{-1}$	$0,59 \cdot 10^{-1}$
7	$0,12 \cdot 10^1$	$0,49 \cdot 10^1$	$0,17 \cdot 10^{-1}$	$0,18 \cdot 10^{-1}$
Зона IV				
52	$0,41 \cdot 10^1$	$0,12 \cdot 10^2$	$0,95 \cdot 10^{-1}$	$0,1 \cdot 10^0$
53	$0,25 \cdot 10^1$	$0,85 \cdot 10^1$	$0,42 \cdot 10^{-1}$	$0,2 \cdot 10^0$
55	$0,94 \cdot 10^1$	$0,5 \cdot 10^1$	$0,12 \cdot 10^{-1}$	$0,11 \cdot 10^0$
56	$0,59 \cdot 10^1$	$0,25 \cdot 10^2$	$0,18 \cdot 10^1$	$0,22 \cdot 10^{-1}$
61	$0,7 \cdot 10^2$	$0,19 \cdot 10^3$	$0,57 \cdot 10^1$	$0,5 \cdot 10^0$

Номер пробы	Железо (FeCO ₃)	Цинк (смитсонит)	Свинец (церуссит)	Медь (малахит)
<i>Глубинные рассолы (РОГУН)</i>				
1	0,38 · 10 ⁴	0,14 · 10 ⁵	0,21 · 10 ⁵	0,35 · 10 ²
2	0,68 · 10 ⁴	0,25 · 10 ⁵	0,37 · 10 ⁴	0,57 · 10 ²
3	0,11 · 10 ¹²	0,31 · 10 ¹²	0,15 · 10 ¹¹	0,29 · 10 ⁷
4	0,59 · 10 ¹²	0,18 · 10 ¹³	0,16 · 10 ¹²	0,17 · 10 ⁸
<i>Рудные воды сульфидных месторождений</i>				
97	0,78 · 10 ¹⁴	0,22 · 10 ¹⁵	0,19 · 10 ¹¹	0,19 · 10 ¹²
98	0,65 · 10 ¹⁵	0,11 · 10 ¹⁶	0,13 · 10 ¹²	0,19 · 10 ¹³
99	0,33 · 10 ¹⁵	0,15 · 10 ¹³	0,31 · 10 ⁹	0,78 · 10 ¹⁰
<i>Ореольные (околонеутральные) воды сульфидных месторождений</i>				
35	0,85 · 10 ¹	0,17 · 10 ²	0,39 · 10 ⁻¹	0,51 · 10 ⁰
37	0,24 · 10 ¹	0,46 · 10 ¹	0,12 · 10 ⁻¹	0,19 · 10 ⁰
38	0,35 · 10 ¹	0,77 · 10 ¹	0,21 · 10 ⁻¹	0,18 · 10 ⁰
39	0,18 · 10 ¹	0,34 · 10 ¹	0,84 · 10 ⁻²	0,24 · 10 ⁰
40	0,25 · 10 ¹	0,47 · 10 ¹	0,12 · 10 ⁻¹	0,18 · 10 ⁰

центраций растворенных компонентов, как правило, недостаточно.

В отличие от вод предыдущей зоны здесь при росте общей минерализации уменьшается количество кремневой кислоты и органического вещества. Идет на убыль количество мигрирующих металлоорганических комплексов, увеличивается доля неорганических, а основную долю среди последних занимают свободные ионы, не связанные в комплексы. Однако рост pH, общей карбонатности обстановки увеличивает комплексобразование элементов. В этой зоне концентрации органических веществ возрастают в водах нижних частей рельефа. Здесь металлоорганические комплексы могут, видимо, удерживать ощутимую долю рудных элементов.

Контрастность гидрогеохимических полей месторождений или других локальных проявлений (например, интрузий) этой зоны высока, различаются также и состояния элементов. Состояния элементов в водах этой зоны, а также в гидрогеохимических полях уральских медно-колчеданных месторождений, редкометальных, связанных с кислыми породами, серпентинитов и угольных месторождений, приведены в табл. 59.

Максимально возможные концентрации, рассчитанные из условий равновесия с твердой фазой, по сравнению с зоной I резко уменьшены. Контрольными минералами для рудных элементов во всех случаях являются карбонаты. Проявление карбонатного барьера, ограничивающего концентрации элементов для этой зоны, очевидно. Выпадение аутигенных минералов для этой

Состояние элементов в водах зоны II и гидрогеохимических полях некоторых локальных природных объектов, расположенных в этой зоне (уменьшение доли состояния элемента сверху вниз)

Объект исследования	Cu	Zn	Pb	Fe	Sn	Be	Al	F	As
Пресные воды зоны II	Cu ²⁺ CuCO ₃ ⁰ CuOH ⁺ CuHCO ₃	Zn ²⁺	Pb ²⁺ PbOH ⁺	Fe ²⁺ Fe(OH) ₃ ⁰	Sn(OH) ³⁺	Be ²⁺ BeOH ⁺	Al(OH) ₃ ⁰	F ⁻	As
Медно-колчеданные месторождения Урала	CuSO ₄ ⁰ Cu ²⁺ Cu(SO ₄) ₂ ⁻	ZnSO ₄ ⁰ Zn(SO ₄) ₂ ⁻ Zn ²⁺	PbSO ₄ ⁰ Pb ²⁺ Pb(SO ₄) ₂ ⁻	FeSO ₄ ⁰ Fe ²⁺	Sn ⁴⁺ SnO ²⁺	Be ²⁺	Al ³⁺ AlSO ₄ ⁺ Al(OH) ₃ ⁰ Al(OH) ₂ ⁺	F ⁻	H ₂ AsO ₄ ⁻ HAsO ₄ ²⁻
Редкометалльные месторождения, связанные с гранитоидами	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Pb ²⁺	Fe ²⁺	SnF ₆ Sn(OH) ³⁺	BeF ⁺	Al(OH) ₃ ⁰	F ⁻	AsO ₄ ³⁻
Серпантины	CuCO ₃ ⁰ Cu ²⁺	ZnCO ₃ ⁰ ZnOH ⁺ Zn ²⁺	PbOH ⁺ PbCO ₃ ⁰ Pb ²⁺	FeCO ₃ ⁰ Fe ²⁺	Sn	Be(OH) ⁺ BeCO ₃ ⁰	Al(OH) ₃ ⁰	F ⁻	AsO ₄ ³⁻ HAsO ₄ ²⁻
Угольные месторождения Кизеловского бассейна (сильно пиритизированные высокозернистые угли)	CuSO ₄ ⁰ Cu(SO ₄) ₂ ⁻ Cu ²⁺	ZnSO ₄ ⁰ Zn ²⁺ ZnSO ₄ ⁰	PbSO ₄ ⁰ Pb ²⁺ Pb(SO ₄) ₂ ⁻	Fe ²⁺ FeSO ₄ ⁰ Fe(SO ₄) ₂ ⁻ Fe(SO ₄) ⁺	Sn ⁴⁺ Sn ²⁺	Be ²⁺	Al ³⁺ AlSO ₄ ⁺ Al(SO ₄) ₂ ⁻	-	H ₂ AsO ₄ ⁻ H ₃ AsO ₄ ⁰

* Анализы воды предоставлены Л.И. Рохлиным.

зоны ограничено малыми концентрациями составляющих компонентов (рис. 14).

В гидрогеохимических полях рудных месторождений зоны II возникает специфический состав вод, влияющий на условия миграции, состояния элементов в водах и на возможности их накопления. Особенно ярко это проявляется для сульфидных месторождений. Табл. 59 демонстрирует, как в водах колчеданых месторождений (Урал) и высокосернистых углей меняются состояния элементов, а также возрастающие возможности их накопления в водах. Однако за пределами месторождений вы-

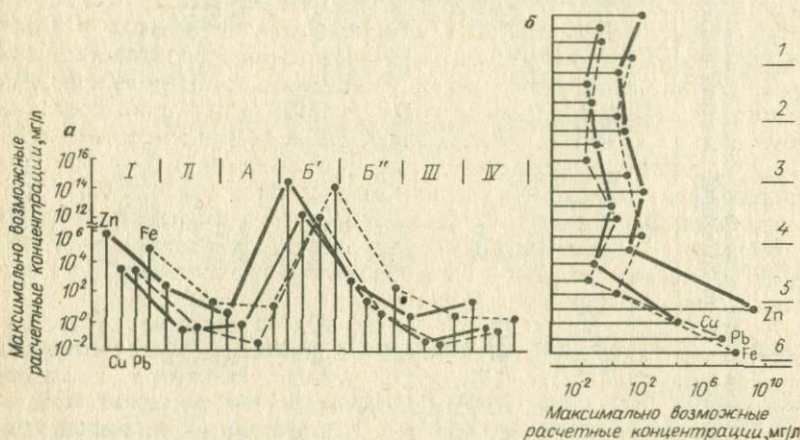


Рис. 14. Влияние горизонтальной (а) и вертикальной (б) гидрогеологических (гидрогеохимических) зональностей на состояние рудных элементов и возможности накопления их концентраций.

Зоны: I - Zn^{2+} , ZnO , Cu^{2+} , CuO , Pb^{2+} , PbO , Fe^{2+} , FeO ; II - Zn^{2+} , Cu^{2+} , $CuCO_3$, $CuOH^+$, Pb^{2+} , $PbOH^+$, Fe^{2+} , $Fe(OH)_3$; III - Zn^{2+} , $Zn(SO_4)_2$, $ZnSO_4$, $CuCO_3$, $Cu(CO_3)_2$, $PbOH^+$, $PbSO_4$, Pb^{2+} , Fe^{2+} , $FeSO_4$, $FeOH_2$; IV - $Zn(SO_4)_2$, Zn^{2+} , $ZnSO_4$, $Cu(CO_3)_2$, $CuCO_3$, $PbCl^0$, $PbSO_4$, $PbOH^+$, Fe^{2+} , $FeSO_4$, $Fe(OH)_3$; A - ореольные малосульфидные месторождения (Zn^{2+} , $ZnCO_3$, $CuCO_3$, Cu^{2+} , $CuOH^+$, Pb^{2+} , $PbHCO_3$, $PbOH^+$, Fe , $FeHCO_3$, $Fe(OH)_3$); B - сульфидное месторождение в зоне II; B' - рудные воды ($Zn(SO_4)_2$, $ZnSO_4$, Zn^{2+} , $CuSO_4$, Cu^{2+} , $Cu(SO_4)_2$, $PbSO_4$, Pb^{2+} , $Pb(SO_4)_2$, $FeSO_4$, Fe^{2+}); B'' - ореольные сульфидные месторождения (Zn^{2+} , $ZnSO_4$, $CuSO_4$, Cu^{2+} , Pb^{2+} , $PbSO_4$, $PbOH^+$, Fe^{2+} , $Fe(OH)_3$, $FeSO_4$); I - пресные грунтовые воды, гидрокарбонатные, с минерализацией до 1 г/л (Zn^{2+} , Cu^{2+} , $CuCO_3$, $CuOH$, Pb^{2+} , $PbOH^+$, Fe^{2+} , $Fe(OH)_3$); 2 - солоноватые воды, сульфатно-хлоридные, минерализация 1-3 г/л (Zn^{2+} , $ZnSO_4$, $CuCO_3$, $Cu(CO_3)_2$, $CuOH^+$, Pb^{2+} , $PbOH^+$, Fe^{2+} , $FeSO_4$, $FeCO_3$); 3 - слабосоленые воды, сульфатно-хлоридные, минерализация 3-10 г/л (Zn^{2+} , $ZnSO_4$, $Zn(SO_4)_2$, $CuCO_3$, $Cu(CO_3)_2$, $PbOH^+$, Pb^{2+} , $PbSO_4$, Fe^{2+} , $FeSO_4$, $Fe(OH)_3$); 4 - соленые воды, хлоридно-сульфатные, минерализация более 10 г/л (Zn^{2+} , $ZnSO_4$, $Cu(CO_3)_2$, $CuCO_3$, $PbCl^+$, $PbCl_2$, Fe^{2+} , $FeSO_4$, $Fe(OH)_3$); 5 - морская вода (Zn^{2+} , $Zn(SO_4)_2$, $ZnCl^+$, $Cu(CO_3)_2$, $CuCO_3$, Cu^{2+} , $PbCl^+$, $PbCl_2$, Pb , $PbOH$, Fe^{2+} , $FeCl^+$, $FeSO_4$, $FeCO_3$); 6 - хлоридные рассолы ($ZnCl_2$, $ZnCl^+$, $CuCl_2$, $CuCl^+$, $PbCl_2$, $PbCl^+$, $FeCl_2$, $FeCl^+$)

падение карбонатов снова контролирует накопление рудных элементов (см. рис. 14). Образно говоря, карбонатным геохимическим барьером окружено каждое окисляющееся месторождение. Этот барьер препятствует рассеянию элементов в истинно растворенном состоянии.

Зона III, переходная от области выщелачивания к области континентального засоления, отличается от предыдущей прежде всего повышенной минерализацией грунтовых вод, сульфатностью их и пониженным количеством органического вещества. В этой зоне увеличиваются возможности выпадения вторичных минералов вследствие насыщения и пересыщения вод. Налицо большее разнообразие состояний элементов в подземных водах (табл. 60). Формированию значительных концентраций элементов в гидрогеохимических полях рудных месторождений препятствует сорбция микроэлементов из вод выпадающими вторичными минералами, прежде всего карбонатами и гидроксидами. Сравнение состояний элементов в фоновых водах зоны III и в гидрогеохимических полях сульфидных месторождений показывает, что в них преобладают идентичные сульфатные формы Zn, Pb, Cu, Cd и других халькофильных элементов. Таким образом, наблюдается влияние химического состава вод зоны на состояние элементов в гидрогеохимических полях и своеобразная "нивелировка" их состояний для сульфидных месторождений.

В зоне III (см. табл. 58) столь же интенсивно продолжает действовать карбонатный барьер, препятствуя накоплению в водах значительных концентраций рудных элементов. Интересно отметить развитие содовых вод в степных ландшафтах. Состояния элементов, рассчитанные для проб подземных вод Кулундинской степи, приведены в табл. 61; налицо специфика водорастворимых форм элементов под влиянием специфического состава вод.

Зона IV - это уже область континентального засоления. Возрастают минерализация грунтовых вод, концентрации в них сульфатов и особенно хлоридов, pH до 7,5 и выше. Еще более уменьшается количество органических веществ. Здесь ярко проявлены процессы осаждения вторичных минералов (см. рис. 14). Активно осаждаются гипс, доломит, кальцит, карбонаты железа, марганца, меди, гидроксиды алюминия, которые к тому же сорбируют микроэлементы из вод. В составе этой зоны выделяются подзоны сульфидно-хлоридных и преимущественно хлоридных вод с минерализацией 10-30 г/л.

Различия между состояниями элементов в подземных водах этих подзон видны из табл. 61, но главное, что следует отметить, - это увеличение доли комплексных соединений в подземных водах (доля определенного состояния для каждого элемента уменьшается сверху вниз).

Воды зоны континентального засоления - активная среда, определяющая неорганические состояния элементов в подземных водах. Если в первых двух зонах состояния элементов в гид-

Таблица 60

Основные состояния некоторых рудных элементов в водах зоны III и в гидрогеохимических полях некоторых месторождений, расположенных в этой зоне (уменьшение доли состояния для каждого элемента сверху вниз)

Объект исследования	Cu	Zn	Pb	Fe	Al	Cd	Co	As
Воды зоны III	CuCO_3^0	Zn^{2+}	PbOH^+	Fe^{2+}	Al(OH)_3^0	Cd^{2+}	Co^{2+}	AsO_4^{3-}
	$\text{Cu(CO}_3)_2^{2-}$	$\text{Zn(SO}_4)_2^{2-}$	PbSO_4^0	FeSO_4^0		CdSO_4^0	CoSO_4^0	HAsO_4^{2-}
Сульфидные		ZnSO_4^0	Pb^{2+}	FeCO_3^0		CdF^+		
	CuSO_4^0	Zn^{2+}	$\text{Pb(SO}_4)_2^{2-}$	$\text{Fe(OH}_3)^0$				
	$\text{Cu(SO}_4)_2^{2-}$	ZnSO_4^0	Pb^{2+}	Fe^{2+}	Al(OH)_3^0	Cd^{2+}	Co^{2+}	H_2AsO_4^-
	Cu^{2+}	$\text{Zn(SO}_4)_2^{2-}$	$\text{Pb(SO}_4)_2^{2-}$	FeSO_4^0	AlSO_4^-	CdSO_4^0	CoSO_4^0	HAsO_4^{2-}
Угольные месторождения Донбасса				$\text{Fe(SO}_4)_2^{2-}$	Al^{3+}		$\text{Co(SO}_4)_2^{2-}$	
				FeSO_4^0	$\text{Al(SO}_4)_2^-$			
	CuCO_3^0	Zn^{2+}	PbCl^+	Fe^{2+}	Al(OH)_3^0	CdCl^+	Co^{2+}	HAsO_4^{2-}
	$\text{Cu(CO}_3)_2^{2-}$	ZnSO_4^0	Pb^{2+}	FeCl^+	AlF^{2+}	CdCl_2^0	CoSO_4^0	H_2AsO_4^-
	Cu^{2+}	ZnCl^+	PbCl_2^0	FeSO_4^0	AlHCO_3^+			
	CuHCO_3^0		PbSO_4^0	Fe(OH)_3^0				
	CuCl^+							

* Анализы воды предоставлены Л.И. Рохлиным.

Состояния элементов подземных вод некоторых зон

Элемент	Кулундинская степь	Зона преимущественно сульфатно-хлоридных вод (зона IV)	Зона преимущественно хлоридно-сульфатных вод (зона IV)
K	K^+	-	-
Na	Na^+	-	-
Ca	Ca^{2+} ; $CaCO_3^0$	-	-
Mg	Mg^{2+}	-	-
Fe	$Fe(CO_3)_2^-$; $FeCO_3^0$	Fe^{2+} ; $FeSO_4^0$; $FeCO_3^0$; $Fe(OH)_3^0$	Fe^{2+} ; $FeSO_4^0$; $FeCl^+$; $Fe(OH)_3^0$
Zn	$ZnCO_3^0$; $Zn(CO_3)_2^-$	$ZnSO_4^0$; Zn^{2+} ; $Zn(SO_4)_2^-$	Zn^{2+} ; $Zn(SO_4)_2^-$; $ZnSO_4^0$
Cu	$Cu(CO_3)_2^-$	$Cu(CO_3)_2^-$; $CuCO_3^0$	$Cu(CO_3)_2^-$; $CuCO_3^0$
Pb	$PbOH^+$; $PbCO_3^0$; $Pb(CO_3)_2^-$	$PbSO_4^0$; $PbSO_4$; $PbOH^+$	$PbCl^+$; Pb^{2+} ; $PbCl_2^0$; $PbSO_4^0$
Cd	$CdCO_3^0$; Cd^{2+} ; $Cd(CO_3)_2^-$; $CdHCO_3^+$	$CdCl^+$; Cd^{2+} ; $CdSO_4^0$; $Cd(SO_4)_2^-$	$CdCl_2^0$; $CdCl^+$
Co	$CoCO_3$; Co^{2+} ; $Co(CO_3)_2^-$; $CoHCO_3^+$	Co^{2+} ; $CoSO_4^0$; $Co(SO_4)_2^-$	Co^{2+} ; $CoSO_4^0$
Mn	$MnCO_3^0$; $Mn(CO_3)_2^-$; Mn^{2+} ; $MnHCO_3^+$	-	-
Al	$Al(OH)_3^0$	-	-
Fe^{3+}	$FeOH_3^0$	-	-
Sn	-	$Sn(OH)^{3+}$	$Sn(OH)^{3+}$
F	-	F^-	F^-

рогеохимическом поле месторождений определялись спецификой выветривающихся пород и руд локальных объектов, отличающихся по своим геохимическим характеристикам от окружающих образований, то, начиная от переходной зоны к югу, химический состав подземных вод все активнее влияет на состояния химических элементов и в конце концов определяет условия неорганического комплексобразования. Формирование же элементов органических комплексов имеет обратную направленность, и на локальных объектах самой северной зоны среда наиболее интенсивно влияет на увеличение доли органических комплексов. Надо сказать, что этот вывод кроме узкоспециального значения для данной работы имеет также и экологический смысл.

Таким образом, зоны горизонтальной гидрогеологической зональности отличаются не только своеобразием химического состава подземных вод, но и формами нахождения элементов в них. Эти формы усложняются, увеличивается разнообразие неорганических состояний с севера на юг и органических в обратном направлении.

Из сказанного следует, что наряду с широтной зональностью химического состава подземных вод зоны гипергенеза можно говорить о подобной же зональности состояний химических элементов в подземных водах.

Для всех зон кроме самой северной огромное значение имеет карбонатный геохимический барьер, контролирующий возможности накопления рудных элементов в ореольных и фоновых водах. Этот барьер преодолевается в пределах рудных и рудничных вод гидрогеохимических полей интенсивно окисляющихся сульфидных месторождений (см. рис. 14, табл. 58) - резко возрастают максимально возможные равновесные концентрации.

Влияние вертикальной гидрогеохимической зональности на формирование гидрогеохимических полей рудных месторождений

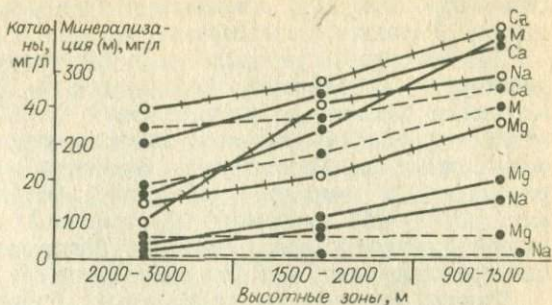
Феномен вертикальной гидрогеохимической зональности заключается в последовательной смене сверху вниз от поверхности земли пресных гидрокарбонатных вод гидрокарбонатно-сульфатными и сульфатными слабосоленоватыми водами, затем сульфатно-хлоридными и хлоридно-сульфатными соленоватыми и, наконец, солеными водами и рассолами хлоридного натриевого и кальциевого состава нижних горизонтов артезианских бассейнов.

В пределах зоны гипергенеза вертикальная зональность обычно ограничивается снизу сульфатно-хлоридными водами, а верхняя (пресноводная) ее часть может быть детализирована, особенно в пределах горноскладчатых областей.

В горноскладчатых областях отчетливо прослеживается высотная гидрогеохимическая зональность или поясность, суть которой состоит в постепенном накоплении общей минерализации и основных ионов от высоких абсолютных отметок к низким. В этом же направлении увеличиваются концентрации макрокомпонентов в гидрогеохимических полях рудных месторождений (рис.15), растут и фоновые концентрации многих рудных элементов, прежде всего благодаря комплексообразованию.

Н.М. Рассказов и В.Г. Спирин отмечают, что для Западной Сибири один и тот же тип рудной минерализации фиксируется разными по содержанию элементов водными ореолами рассеяния, выходящими на поверхность на разных гипсометрических уровнях. В частности, они выделяют самую верхнюю зону, где рудные тела сильно выщелочены и дают слабые потоки рассеяния рудных элементов. Под ней находится наиболее продуктивная в

Рис. 15. Влияние высотной гидрогеохимической зональности на химический состав вод рудных месторождений в горноскладчатых областях, Средняя Азия (по Н.И. Еникееву)



смысле формирования ореола рассеяния зона, где в настоящее время окисляется основная масса руды. В нижней зоне рудные тела находятся в контакте с водами повышенной минерализации с низким содержанием кислорода, пониженным значением Eh. Концентрации рудных элементов в этой зоне существенно уменьшены.

С целью выяснения гидрогеохимической структуры вертикальной гидрогеохимической зональности, так же как и для горизонтальной зональности, произведены термодинамические расчеты состояний элементов, накопления их концентраций в равновесии с твердой фазой и возможности аутигенного минералообразования (степень насыщенности для основных вторичных минералов) по конкретным пробам воды.

Полевые наблюдения вторичных минералов и химического состава вод вертикальных зон, а также приведенные расчеты позволяют сказать следующее. Сверху вниз вместе с ростом минерализации вод увеличивается и разнообразие комплексных соединений, в которых переносятся рудные элементы. Отметим также, что контроль их концентраций в водах с учетом комплексообразования осуществляется карбонатными минералами с соответствующими максимумами возможного накопления, порядок которых для отдельных вертикальных зон достаточно близок (см. табл. 58, рис. 14). Однако картина резко изменяется, если "продолжить" вертикальную зональность за зону гипергенеза. В глубинах, где распространены высокоминерализованные воды, резко увеличивается доля хлоридных комплексов рудных элементов, вследствие чего образуется высокий дефицит насыщения и преодолевается карбонатный барьер, резко возрастают максимальные расчетные концентрации в равновесии с твердыми карбонатами и возникает возможность накопления рудных элементов в рассолах [11]. Вторичное минералообразование ограничено здесь гипсом; ни гидроксиды, ни карбонаты металлов не выпадают из раствора (см. рис. 14).

Однако выше распространения этих вод, т.е. практически на всю мощность зоны гипергенеза (исключая самые верхние части

северных областей), контроль концентраций карбонатными минералами фактически безразделен.

Таким образом, во всей зоне гипергенеза весьма эффективно действует карбонатный геохимический барьер, не давая возможности накопиться значительным концентрациям рудных элементов в фоновых водах и гидродинамической зоне ореольных вод рудных месторождений. Особенно наглядно это демонстрируется на примерах рассеяния окисляющихся сульфидных месторождений; сравнение максимальных равновесных концентраций рудных и ореольных вод показывает, что высокие концентрации рудных вод "не выпускаются" за пределы ореола.

Однако фактически карбонатный барьер в гипергенной зоне работает еще более интенсивно. Полевые наблюдения в пределах зон минерализаций (и даже вне их в аридной зоне) отмечают аутигенные карбонаты и даже сульфаты (англезит) металлов в тех местах, где свободные гравитационные воды не несут необходимых концентраций компонентов, составляющих минерал. Такого рода вторичное минералообразование связано с формированием достаточных концентраций компонентов в поровых водах вблизи окисляющихся минеральных зерен и развитием в близлежащих порках либо на самом зерне аутигенного минерала, часто нацело замещающего сульфидный. Естественно, что в воду переходит концентрация металла, определяемая контрольным минералом. Важно отметить также, что за редким исключением этот барьер проявлен регионально и действует практически в любой точке зоны гипергенеза.

В гипергенной зоне, особенно в верхней ее части, действует еще один барьер, ограничивающий накопление концентраций элементов в водах, - сорбционный, отмечаемый во многих работах, но почти не изученный количественно.

Влияние гидрогеологического строения на формирование гидрогеохимических полей рудных месторождений

Влияние это главным образом определяется типом гидрогеологических структур. Последние подразделяются на два основных класса:

1) гидрогеологические массивы, в которых все типы подземных вод (трещинные, трещинно-жильные, поровые) гидравлически связаны и часто образуют единый водоносный комплекс гидрогеологического массива (цокольные выступы фундамента, орогенные горноскладчатые сооружения геосинклинальных систем, инъекционные магматогенные тела);

2) бассейны подземных вод, представляющие собой систему переслаивающихся отложений, лежащих на фундаменте и включающих несколько водоносных горизонтов или комплексов, воды которых имеют часто сильно отличающийся химический состав (крупные артезианские бассейны платформ или краевых про-

гибов, артезианские бассейны межгорных впадин осадочного чехла срединных массивов геосинклинальных областей).

По гидрогеологическим условиям формирования гидрогеохимические поля рудных месторождений целесообразно разделить на три типа:

1) открытые, когда поле наиболее интенсивно формируется в первом от поверхности водоносном горизонте (и поверхностных водах) либо полностью внедряется в этот горизонт и выражено в нем;

2) полузакрытые, когда поле лишь частично формируется в первом от поверхности водоносном горизонте (и поверхностных водах);

3) закрытые, когда поле никак не выражено в первом от поверхности водоносном горизонте.

В условиях гидрогеологического массива в большинстве случаев формируется гидрогеохимическое поле открытого типа, в условиях же бассейнов пластовых вод гидрогеохимические поля чаще полузакрытые и закрытые.

подавляющее большинство исследовательских и поисковых работ выполняется на открытых гидрогеохимических полях, что связано с высоким удельным весом геолого-поисковых работ в горноскладчатых областях, где облегчены поиски месторождений. Работ и специальных исследований полузакрытых и особенно закрытых гидрогеохимических полей очень мало и касаются они прежде всего межгорных впадин, осадочного чехла срединных массивов и предгорий, представляющих собой окраинные части малых и больших артезианских бассейнов.

Гидрогеологические условия формирования гидрогеохимических полей массивов трещинных вод достаточно ясны. Они полностью определяются влиянием горизонтальной и вертикальной зональностей верхней трещиноватой зоны. Гораздо сложнее эти условия в бассейнах пластовых и пластово-трещинных (адбассейны) вод. Здесь кроме зональности ярче выражено влияние динамики вод, процессов в системе вода - порода (обменные реакции, сорбция, выпадение аутигенных минералов), индивидуальных свойств водоносных горизонтов (химического состава вод, пористости, состава пород и др.), да и сама зональность выражена рельефнее, нежели в гидрогеологических массивах.

Гидрогеохимическими исследованиями в этих условиях охвачены неглубоко залегающие месторождения.

Гидрогеохимическим опробованием скважин Г.А. Голевой показано, что с увеличением глубины залегания рудных тел в водах рудных полей уменьшается количество свободного кислорода. Это, как известно, определяет практически основные черты геохимической зональности. С глубиной уменьшается ОВП, что приводит к перестройке всех процессов: уменьшается роль микробиологических процессов, окисление руд ограничивается и возрастает роль электрохимического растворения. Для менее

глубоко залегающих рудных тел окисление остается интенсивным, интенсифицируются процессы микробиологического окисления и выпадения аутигенных минералов. В соответствии с ОВП изменяется валентность железа и меди, а следовательно, и их состояния в водах.

Схема формирования полузакрытого гидрогеохимического поля, лишь частично проявляющегося в поверхностных источниках (аридный район, месторождение Айнак), приведена на рис. 16. Здесь мощное медно-колчеданное тело вскрыто поверхностно в убогой своей части. Наиболее богатые руды скрыты чехлом (до 400 м) неогеновых отложений.

Осложнено формирование гидрогеохимических полей также в пределах межгорных впадин. Это связано с более низкими скоростями движения подземных вод по сравнению с гидрогеологическим массивом и проявлением вертикальной и горизонтальной гидрогеологических зональностей, характеризующихся, в частности, быстрой сменой по вертикали зоны окисления восстановительными условиями. Смена условий по вертикали зависит от типа впадин.

В условиях восстановительной обстановки ограниченная миграция установлена для элементов Cu, Ti, хорошая - для Fe и Mn. Другие элементы в водах часто не обнаруживаются. Е.А. Пономарев отмечает, что, несмотря на перекрытие пород фундамента чехлом рыхлых мезокайнозойских отложений мощностью до 100 м, установлено наличие сквозных гидрогеохимических аномалий от пород кристаллического фундамента до верхнего водоносного горизонта (на примере редкометальной минерализации, формирующей гидрогеохимические поля, представленные широким комплексом элементов - La, Sc, Nb, Ce, Y, Yb, Be, Sn, Zr, Sr).

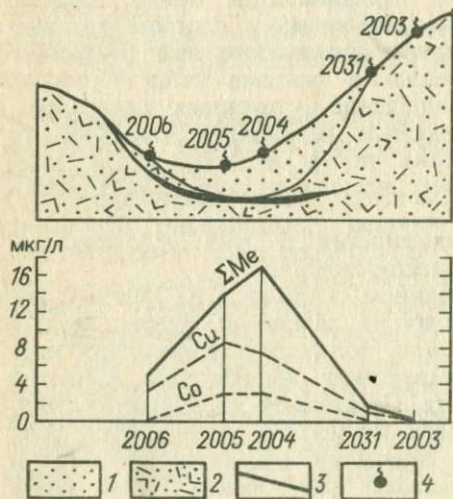


Рис. 16. Схема формирования водного ореола рассеяния месторождения полузакрытого типа, обнаруженного при освоении источников (медное месторождение Айнак, Средняя Азия):

1 - рыхлые отложения неогена; 2 - эффузивно-осадочная метаморфизованная толща; 3 - рудное тело; 4 - источник

Применительно к скрытым и глубокозалегающим месторождениям формирование ореолов рассеяния контролируется в основном обстановкой, создаваемой составом фоновых вод, характером перекрытия, геохимическими характеристиками вмещающих пород и другими факторами.

Одним из основных свойств перекрывающих толщ, влияющих на формирование гидрогеохимического поля, является степень их карбонатности или щелочности, изменяющая кислотно-щелочное равновесие. При значительной карбонатности (щелочности) рН растворов растет, что приводит к изменению состояний элементов, а затем к выпадению аутигенных минералов (см. рис. 14).

В вышележащих рыхлых толщах активно проявлен сорбционный барьер, особенно интенсивно действующий в глинистых отложениях. Активно также влияние литогеохимических барьеров, если оруденение моложе перекрывающей кровли. В этом случае гидрогеохимическое поле чаще всего открывается в первый от поверхности водоносный горизонт. Наконец, огромное значение имеет химический состав вод вышележащих водоносных горизонтов. Большое число вопросов формирования гидрогеохимических полей перекрытых рудных месторождений требует дополнительных исследований.

Так, для Забайкалья, как считают И.С. Ломоносов, В.Г. Ясько и Э.Ф. Жбанов, наиболее благоприятными по условиям формирования гидрогеохимических полей являются вулканогенные впадины (лавы, туфы, игнимбреты). Их можно отнести скорее к адбассейнам, а частично - к гидрогеологическим адмассивам. Здесь выделяются две зоны: 1) зона $\text{HCO}_3 - \text{Ca}$, Mg (минерализация до 5 г/л) вод, обогащенных кислородом, с высокими Eh и мощностью в несколько сотен метров; 2) зона $\text{HCO}_3 - \text{Na}$ бескислородных вод (минерализация 1-5 г/л). Снижение количества свободного кислорода, являющегося основным "пусковым механизмом" всех гипергенных процессов, в этих впадинах фиксируется от 12 мг/л на глубине до 200 м, до 0,5 мг/л на глубине 600 м. Более сложны условия формирования гидрогеохимических полей во впадинах забайкальского и балеЙского типов, заполненных вулканогенно-терригенными и терригенными отложениями, особенно при наличии органического вещества. Здесь формируются сложные типы зональности. Во внутренних частях впадин в вертикальном и латеральном направлениях окислительная обстановка сменяется глессвой, а затем восстановительной. Смена геохимических обстановок от краевых к центральным частям впадины сопровождается замещением гидрокарбонатно-кальциево-магниевого вод гидрокарбонатно-натриевыми.

На примере Оловского и Зюльзянского бассейнов в Забайкалье этими исследователями установлено: окислительная обстановка весьма благоприятна для миграции Cu , Ni , Zn , Sb , Sn , протяженность потоков рассеяния до нескольких километров

($K_{\text{водн.мигр}} \approx 1-7$), мало благоприятны условия для миграции V, Ag, Cr, Ga, Zr, Ti (размеры ореолов $n \cdot 100$ м, $K_{\text{водн.мигр}} < 1$).

Глеевая обстановка благоприятна для миграции на границе с окислительной обстановкой для Cu, Ni, Pb, Zn, V, Sb, Mo ($K_{\text{водн.мигр}} > 1$); менее благоприятна для Ag, Cr, Zr, Ti ($K_{\text{водн.мигр}} < 1$).

ГЕОЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ ГИДРОГЕОХИМИЧЕСКИХ ПОЛЕЙ РУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

К наиболее важным геологическим факторам, влияющим на гидрогеохимическое поле месторождения, относятся геохимическая характеристика руд и вмещающих пород, а также условия перекрытия рудных тел. Влиянию состава руд на гидрогеохимическое поле выше посвящен большой специальный раздел, поэтому здесь коснемся лишь влияния вмещающих пород и металлогенической зональности.

Влияние вмещающих пород

Это влияние на контрастность и размеры гидрогеохимического поля, определяемое кислотнo-щелочными условиями, было отмечено еще в ранних работах.

В зависимости от геологической (металлогенической) ситуации вмещающие породы могут быть изменены имевшими место гидротермальными процессами, что ведет к изменению их химического состава и, в частности, приобретению ими различного рода минеральных вкрапленностей, изоморфному замещению элементов и т.д. Выветривание таких пород приводит, с одной стороны, к изменению миграционной среды, а с другой, к поступлению в воды микроэлементов, приобретенных породами в процессе гидротермализации. Появляются возможности возникновения новых состояний элементов, расширения их комплекса. Тем не менее, главное свойство вмещающих пород, позволяющее влиять на структуру гидрогеохимического поля, - это формирование характерных миграционных сред.

Выделим четыре класса вмещающих пород по особенностям влияния на формирование гидрогеохимических полей рудных месторождений.

1. Аминосиликатные породы, не измененные гидротермальными процессами, не меняющие кислотнo-щелочного состояния природных вод и не имеющие минеральных вкрапленностей, приводящих к микроэлементам в воды. Для пресных вод основные состояния рудных элементов - простые ионы (табл. 62).

2. Карбонатизированные и карбонатные породы, не измененные гидротермальными процессами, поднимающие рН растворов

Неорганические состояния некоторых элементов в гидрогеохимическом поле нейтральных алюмосиликатных пород, %

Состояние элемента	Номер пробы			Состояние элемента	Номер пробы		
	71-2	37-1	38-1		71-2	37-1	38-1
Fe ²⁺	97,2	98,1	97,8	ZnHAsO ₄ ⁰	-	0,1	0,2
FeOH ⁺	0,1	0,2	0,4	Pb ²⁺	87,4	85,8	75,7
FeHCO ₃ [‡]	1,5	1,0	1,0	PbOH ⁺	9,0	12,0	22,7
FeSO ₄ [‡]	0,7	0,1	0,3	PbSO ₄ [‡]	2,3	0,4	0,8
FeCO ₃ [‡]	0,3	0,3	0,6	PbHCO ₃ [‡]	0,8	0,5	0,4
Cu ²⁺	67,8	68,7	55,8	PbCl ⁺	0,5	0,1	0,1
CuOH ⁺	6,9	10,3	16,7	Cd ²⁺	96,1	98,1	97,2
CuSO ₄ [‡]	0,7	0,1	0,2	CdOH ⁺	0,5	0,7	1,5
CuHCO ₃ [‡]	8,6	5,6	4,3	CdSO ₄ [‡]	1,3	0,3	0,5
CuCO ₃ [‡]	15,4	14,2	22,1	CdHCO ₃ [‡]	0,8	0,5	0,5
CuHAsO ₄ ⁰	-	0,1	-	CdCl ⁺	1,3	0,3	0,3
CuФК	0,4	0,4	0,5	AlOH ²⁺	0,6	-	-
Zn ²⁺	97,0	98,0	97,2	Al(OH) ₂ [‡]	0,9	-	0,1
ZnOH ⁺	0,5	0,7	1,5	Al(OH) ₃ [‡]	98,8	100	99,8
ZnSO ₄ [‡]	0,1	0,2	0,4	Fe(OH) ₃ [‡]	99,1	99,7	99,7
ZnHCO ₃ [‡]	1,2	0,8	0,8				

до 8,5 (изредка до 9). Эти породы влияют на состояние элементов (табл. 63), способствуя появлению карбонатных и гидроксокомплексов, и оказывают сильное влияние на формирование гидрогеохимических полей, препятствуя миграции элементов-халькофилов: невысоки максимально возможные концентрации, рассчитанные из условий равновесия с твердой фазой (табл. 64).

3. Щелочные неизменные породы, резко поднимающие рН (до 9-12). Для этой группы пород также проявлен карбонатный геохимический барьер (табл. 65). Однако ОН-ион выступает в этих условиях как активный лиганд-комплексообразователь для таких элементов, как Nb, Ti, TR, Be. Для Zn, Pb, Cu и других элементов-халькофилов появляется возможность анионной миграции в виде HMeO^{n-} , MeO^{m-} .

4. Гидротермально измененные породы, которые при выветривании могут изменять характер миграционной среды или расширять комплекс микроэлементов в гидрогеохимическом поле. В числе первых, т.е. изменяющих характер среды, наиболее распространены породы:

1) пиритизированные, сдвигающие рН растворов в кислую сторону, что приводит к ощутимой перестройке состояний элементов в гидрогеохимическом поле, а также изменению условий накопления концентраций в водах рудных элементов и образованию аутигенных минералов (табл. 66);

2) преимущественно магматические, с вкрапленностью флюо-

Таблица 63

Неорганические состояния некоторых элементов в гидрогеохимическом поле карбонатизированных и карбонатных пород (Дальний Восток), %

Состояние элемента	Номер пробы		Состояние элемента	Номер пробы	
	51-2-П	17сп-1-П		51-2-П	17сп-1-П
Fe ²⁺	63,0	91,0	ZnCO ₃	10,0	0,7
FeOH ⁺	4,2	0,4	Pb ²⁺	16,4	71,9
FeSO ₄	0,23	2,0	PbOH ⁺	72,2	19,7
FeHCO ₃	3,2	4,2	Pb(OH) ₂ ⁻	8,7	0,1
FeCO ₃	28,7	2,4	PbSO ₄	0,21	5,5
Cu ²⁺	1,5	27,7	PbHCO ₃	0,5	2,0
CuOH ⁺	6,7	7,6	PbCO ₃	1,9	0,5
CuHCO ₃	56,1	1,0	Cd ²⁺	75,4	91,6
Cu(OH) ₂	0,8	-	CdOH ⁺	16,6	1,3
CuCO ₃	98,5	50,6	CdSO ₄	0,5	3,7
Cu(CO ₃) ₂ ⁻	41,9	2,6	CdHCO ₃	1,9	2,1
Zn ²⁺	70,8	91,5	CdCO ₃	4,3	0,3
ZnOH ⁺	15,6	1,3	CdCl ⁺	1,1	0,1
Zn(OH) ₂	0,1	-	Al(OH) ₃	100	100
ZnSO ₄	0,4	3,0	Fe(OH) ₃	100	100
ZnHCO ₃	2,9	3,4			

Таблица 64

Состояние некоторых элементов в гидрогеохимическом поле щелочных пород (Кольский полуостров), %

Состояние элемента	Номер пробы			Состояние элемента	Номер пробы		
	89-1	90-1	91-1		89-1	90-1	91-1
Fe ²⁺	38,7	41,7	22,1	ZnHPO ₄	0,4	0,8	2,7
FeOH ⁺	13,5	14,4	5,6	Pb ²⁺	2,6	2,6	3,8
FeHCO ₃	0,9	0,8	1,6	PbOH ⁺	60,0	61,0	63,3
FeCO ₃	43,4	38,7	57,0	Pb(OH) ₂	36,4	36,6	30,0
FeHPO ₄	0,7	1,6	3,4	PbCO ₃	0,7	0,6	2,4
FePO ₄	0,2	0,5	0,8	Cd ²⁺	42,3	42,6	43,7
Cu ²⁺	0,4	0,5	-	CdOH ⁺	48,7	48,9	36,8
CuOH ⁺	8,7	11,1	1,4	Cd(OH) ₂	1,1	1,8	1,0
Cu(OH) ₂	5,1	6,8	0,7	CdHCO ₃	0,5	0,4	1,6
CuCO ₃	29,5	31,5	15,0	CdCO ₃	5,9	4,9	14,1
Cu(CO ₃) ₂ ⁻	56,1	49,9	82,8	CdHPO ₄	0,2	0,4	1,7
Zn ²⁺	38,7	39,5	34,9	CdF ⁺	0,6	0,3	0,2
Zn(OH) ⁺	44,6	45,4	29,2	Al(OH) ₃	100	100	100
ZnHCO ₃	0,8	0,6	2,0	Fe(OH) ₃	100	100	100
ZnCO ₃	13,8	12,5	28,1				

рита, поставляющие в воды при выветривании фтор - очень сильный лиганд, для многих литофильных элементов (Al, Be, Sn, Zr и др.) комплексообразователь, способствующий удержанию этих элементов в растворе;

Таблица 65

Максимально возможные расчетные концентрации компонентов для гидрогеохимических полей вмещающих пород, мг/л

Номер пробы	Zn (ZnCO ₃)	Cu (CuCO ₃ (OH) ₂)	Pb (PbCO ₃)	Fe (FeCO ₃)	Mn (MnCO ₃)	Pb (Pb(OH) ₂)
10-1	0,79 · 10 ⁴	0,61 · 10 ²	0,19 · 10 ²	0,39 · 10 ⁴	0,63 · 10 ⁴	-
11-1	0,13 · 10 ⁴	0,14 · 10 ²	0,31 · 10 ¹	0,64 · 10 ³	0,1 · 10 ⁴	-
<i>Нейтральные алюмосиликатные породы</i>						
37-1	0,44 · 10 ¹	0,19 · 10 ⁰	0,12 · 10 ⁻¹	0,24 · 10 ¹	0,35 · 10 ¹	-
38-1	0,75 · 10 ¹	0,20 · 10 ⁰	0,21 · 10 ⁻¹	0,35 · 10 ¹	0,54 · 10 ¹	-
<i>Карбонатизированные и карбонатные</i>						
51-2-П	0,8 · 10 ⁰	0,2 · 10 ⁻²	0,81 · 10 ⁻²	0,4 · 10 ⁰	0,5 · 10 ⁻²	-
17сп 1-П	0,11 · 10 ²	0,1 · 10 ⁰	0,3 · 10 ⁻¹	0,54 · 10 ¹	0,86 · 10 ¹	-
<i>Щелочные породы</i>						
89-1	0,6 · 10 ⁰	0,99 · 10 ⁻²	0,2 · 10 ⁻¹	0,3 · 10 ⁰	-	0,79 · 10 ⁻³
90-1	0,71 · 10 ⁰	0,84 · 10 ⁻²	0,33 · 10 ⁰	0,29 · 10 ⁰	-	0,79 · 10 ⁻³
91-1	0,25 · 10 ⁰	0,39 · 10 ⁻¹	0,61 · 10 ⁻²	0,23 · 10 ⁰	-	0,97 · 10 ⁻³

Примечание. В скобках - контрольный минерал.

Таблица 66

Состояния некоторых элементов в гидрогеохимическом поле пиритизированных песчано-сланцевых пород, %

Состояние элемента	Номер пробы		Состояние элемента	Номер пробы	
	10-1	11-1		10-1	11-1
Fe ²⁺	96,5	95,8	PbSO ₄	9,2	7,5
FeSO ₄	2,8	2,3	PbHCO ₃	0,33	1,0
FeHCO ₃	0,6	1,8	PbCl ⁺	0,56	-
FeOH ²⁺	5,0	1,6	Cd ²⁺	93,3	93,7
Fe(OH) ₂	19,8	3,0	CdSO ₄	5,3	4,0
Fe(OH) ₃	74,4	85,9	CdHCO ₃	0,29	0,9
Cu ²⁺	91,1	82,7	CdCl ⁺	1,4	-
CuOH ⁺	0,25	0,41	Al ³⁺	22,7	33,8
CuSO ₄	3,9	2,8	Al(OH) ²⁺	27,6	-
CuHCO ₃	4,5	12,7	Al(OH) ₂ ⁺	0,37	-
CuCO ₃	0,22	12,2	Al(OH) ₃	3,5	9,3
Zn ²⁺	95,0	94,9	AlSO ₄ ⁺	3,4	1,0
ZnSO ₄	4,2	3,4	AlHCO ₃ ²⁺	37,8	46,4
Zn(SO ₄) ₂ ⁻	0,24	3,4	Al(HCO ₃) ₂ ⁺	3,1	-
ZnHCO ₃	0,47	1,5	AlHAsO ₄ ⁺	0,62	0,39
Pb ²⁺	89,2	90,4	AlAsO ₄ ⁺	0,26	0,31
PbOH ⁺	0,24	0,46	AlF ²⁺	0,16	-

3) карбонатизированные;

4) гидротермально измененные, не влияющие на кислотно-щелочное равновесие вод, но расширяющие комплекс элементов в гидрогеохимическом поле рудного месторождения, особенно часто за счет поставления элементов-гидролизатов.

Из изложенного следует, что основным фактором влияния вмещающих пород на миграцию рудных элементов и их состояния в водах является создаваемое ими кислотно-щелочное равновесие. Результаты физико-химических расчетов для проб, характеризующих различные классы вмещающих пород, создающих различные рН в условиях пресных вод, приведены на рис. 17. Рассчитаны состояния элементов, а также максимально возможные равновесные концентрации их по отношению к контрольным минералам.

Результаты расчетов приводят к следующим основным выводам.

1. Вмещающие породы влияют на состояния и миграционные способности элементов в водах. Слабокислые или околонейтральные среды, создаваемые алюмосиликатными или пиритизированными породами, способствуют миграции в виде простых ионов. Это, в частности, облегчает анализ рудных элементов в водах. По мере сдвига рН в щелочную сторону увеличивается закомплексованность рудных элементов за счет гидроксокомплексов. Дальнейший рост щелочности растворов, создаваемый вмещающими породами, приводит к уменьшению содержаний свободных ионов рудных элементов при одновременном росте гидроксо- (Zn, Pb, Cd, Co) и карбонатных (Fe, Cu, Mn) комплексов.

2. Увеличение щелочности приводит к активизации карбонатного геохимического барьера, снижающего возможности накопления в растворе рудных элементов. Контрольными минералами в этих условиях являются исключительно карбонаты, а максимально возможные расчетные концентрации ограничены, так как уменьшаются в ряду пород с повышающейся щелочностью.

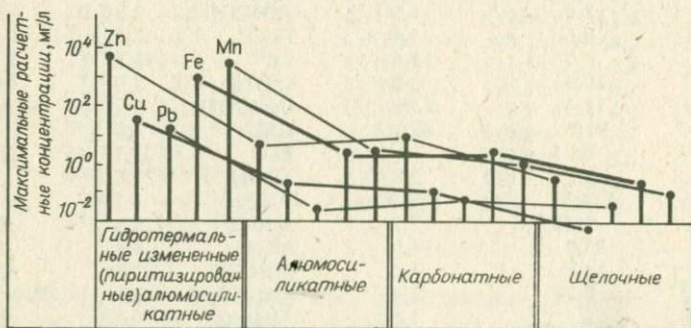


Рис. 17. Максимальные расчетные концентрации Zn, Cu, Pb, Fe, Mn в фоновых водах для различного типа пород

Влияние металлогенической зональности

Это влияние проявлено в гидрогеохимических полях рудных месторождений чрезвычайно ярко и разномасштабно в соответствии с характером зональности: от региональных закономерностей значительных блоков земной коры до локальных конкретного месторождения. Влияние это сказывается как на комплексе элементов в связи со сменой типов руд, так и на концентрациях их в водах месторождений.

Суть этого явления состоит в том, что независимо от его масштаба в направлении от высокотемпературных редкометалльных оксифильных к низкотемпературным халькофильным металлогеническим зонам в гидрогеохимических полях рудных месторождений происходит очищение широкого комплекса элементов от оксифильных и формирование малозлементных, но ярко проявленных по концентрациям и широкому площадному распространению гидрогеохимических полей халькофильных элементов (Zn, Cu, Pb, As, SO_4^{2-}), соответствующих колчеданному и полиметаллическому типам минерализаций. Результаты обобщения гидрогеохимических данных, сделанных для листа м-ба 1:200 000 одного из рудных районов Дальнего Востока, приведены на рис. 18. Здесь четко прослеживаются три полосы гидрогеохимических полей в соответствии с металлогенической зональностью. Западная полоса, совпадающая с зоной Центрального структурного шва (ЦСШ), представлена гидрогеохимическими полями с широким комплексом элементов как литофильных (Sn, F, Al, Ga, Be и др.), так и халькофильных (Mo, Zn, As), что соответствует металлогенической зоне ЦСШ.

Средняя непрерывная полоса гидрогеохимических полей объединяет несколько оловорудных районов с силикатно- и касситерит-сульфидной минерализацией (Главная металлогеническая зона). В гидрогеохимических полях здесь, как правило, отсутствует целая группа литофилов, прежде всего элементов-гидролизатов. Концентрации сульфидных элементов в водах повышены.

Восточная полоса гидрогеохимических полей связана с полиметаллическим оруденением и представлена исключительно Zn, Cu и SO_4^{2-} при их высоких концентрациях в водах.

Локальный масштаб демонстрируется гидрогеохимическим профилем (рис. 19), где четко видно изменение облика гидрогеохимического поля по мере приближения к гранитному интрузиву с более высокотемпературной минерализацией в апикальной части. Налицо аналогичная картина: от касситерит-сульфидного рудного поля к гранитному массиву в гидрогеохимическом поле появляются литофильные элементы (Be, Ga, Ti, TR), а контрастности цинка и меди падают, сульфат-ион вообще исчезает.

Подобный тип зональности распространен также и на скарных месторождениях - ближние скарны с литофилами и халько-

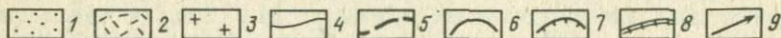
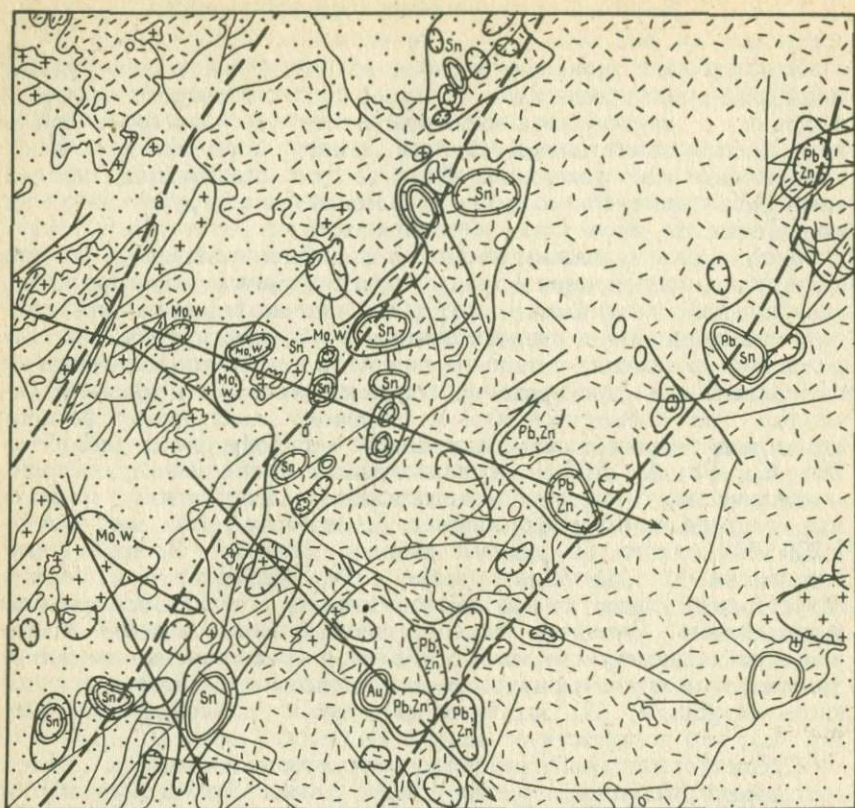


Рис. 18. Результаты обобщения гидрогеохимических данных на территории одного из рудных районов Дальнего Востока (м-б 1:200 000):

1 - мезозойская осадочная толща; 2 - эффузивная толща (мел); 3 - гранитоиды (мел); 4 - местные разломные структуры; 5 - региональные разломные структуры, трассирующие центральные части металлогенических зон; 6 - границы региональных гидрогеологических аномалий рудной природы; 7 - контуры перспективных участков по гидрогеохимическим данным; 8 - перспективные участки первой очереди по гидрогеохимическим данным; 9 - осевые части поперечных рудоносных структур по геологическим данным

филами и дальние - высококонтрастные аномалии халькофильных элементов.

Таким образом, условия формирования гидрогеохимических полей весьма разнообразны, что усложняет интерпретацию гидрогеохимических данных и в то же время предостерегает от упрощенного объяснения условий формирования аномалий. Особенно это касается попыток прогнозов промышленного оруде-

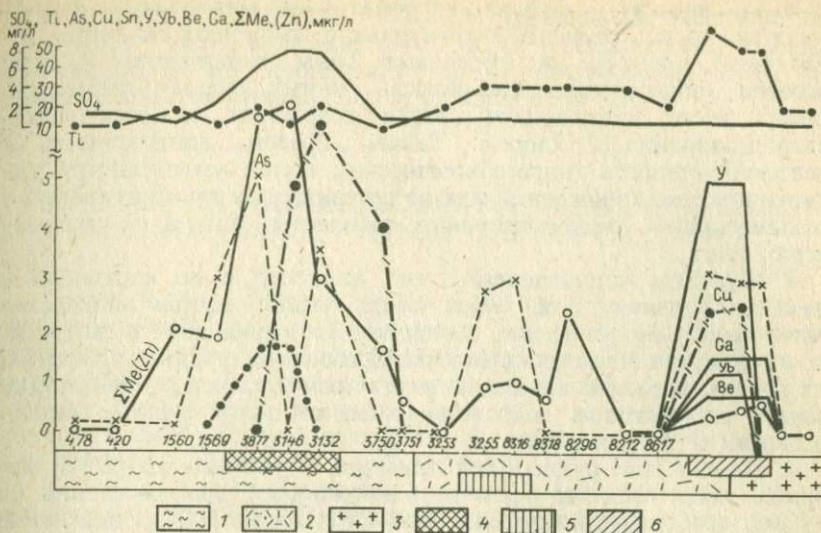


Рис. 19. Гидрогеохимическое поле, отражающее локальный тип металлогенной зональности (Дальний Восток):

1 - песчано-сланцевая толща; 2 - липариты; 3 - гранитоидный массив; 4 - оловорудное месторождение; 5 - прогнозируемое оруденение; 6 - участок редкометальных руд

нения вплоть до предсказания возможных запасов руд по гидрогеохимическим данным.

По условиям формирования гидрогеохимических полей рудных месторождений можно сделать несколько обобщенных выводов.

1. Для однотипных месторождений контрастность гидрогеохимических полей и их распространенность, т.е. превышение аномальных концентраций над фоном и протяженность водных потоков и ореолов рассеяния отдельных элементов, уменьшаются от гумидных условий к аридным. Наличие многолетнемерзлых пород вследствие значительной проницаемости мерзлой зоны практически не сказывается на контрастности и распространенности гидрогеохимических полей рудных месторождений.

2. Контрастность и распространенность гидрогеохимических полей рудных месторождений возрастают при увеличении дренированности рудных полей, т.е. расчлененности рельефа и, следовательно, уменьшаются от горноскладчатых областей к платформам.

3. Широтная зональность химического состава вод гипергенной зоны, связанная с горизонтальной гидрогеологической зональностью, проявляется прежде всего активностью карбонатного барьера, интенсивность действия которого для рудных элементов возрастает от северной тундрово-таежной зоны ультрапресных вод к южной зоне континентального засоления. Аналогично действие высотной поясности сверху вниз.

Интенсивность контроля карбонатными минералами увеличивается и по глубине (вертикальная гидрогеологическая зональность), однако за пределами зоны гипергенеза в зоне рассолов миграционная способность многих рудных элементов, прежде всего халькофилов, резко возрастает за счет комплексобразования с хлором. Таким образом, контрастность и распространенность гидрогеохимических полей уменьшаются для однотипных месторождений как от северных зон выщелачивания к южным зонам континентального засоления, так и по разрезу сверху вниз.

В обратном направлении с юга на север и по вертикали в водах зоны гипергенеза снизу вверх увеличивается количество растворимых органических веществ. Это приводит к интенсификации органического комплексобразования рудных элементов в тундрово-таежной зоне и к различным состояниям некоторых рудных элементов в гидрогеохимических полях рудных месторождений и фоновых водах.

4. Перекрытие рудных тел приводит к уменьшению ОВП, который зависит прежде всего от возможностей проникновения на глубину свободного кислорода. При ОВП менее 100 мв окисление сульфидных руд сильно затруднено и, следовательно, ограничена миграция халькофильных элементов. Для некоторых элементов с переменной валентностью (Fe, Mn) миграционные возможности с глубиной улучшаются, для других (U, халькофилов) - ухудшаются. В общем же формирование гидрогеохимических полей перекрытых рудных тел с уменьшением ОВП затруднено в результате уменьшения миграционной способности многих элементов, прежде всего халькофилов, вследствие смены валентности серы.

Кроме того, для перекрытых месторождений распространение гидрогеохимического поля ограничивается действием сорбционного барьера.

5. Воздействие вмещающих пород на формирование гидрогеохимических полей рудных месторождений определяется способностью "держаться" свой рН. При этом, как показывают расчеты, увеличение щелочности приводит к интенсификации выпадения карбонатов и ограничивает распространенность гидрогеохимического поля.

6. Металлогеническая зональность определяет комплексность гидрогеохимических полей, т.е. весь список элементов поля и в большой степени формирование парагенетических групп. Зависящая от тектонических причин металлогеническая зональность чаще всего имеет "шовный" характер. В зоне швов локализируются месторождения повышенных температур, связанные с магматическими комплексами, вмещающие породы здесь интенсивно изменены гидротермальными процессами. Комплекс компонентов гидрогеохимического поля месторождения здесь наиболее широк и представлен часто всеми тремя основными геохимическими группами элементов: литофильными (прежде всего),

халько- и сидерофильными. По мере удаления от шва комплекс элементов гидрогеохимического поля сокращается, однако контрастность его проявления может возрасти за счет увеличения масс окисляющихся сульфидов.

УСЛОВИЯ МИГРАЦИИ ЭЛЕМЕНТОВ В ГИДРОГЕОХИМИЧЕСКИХ ПОЛЯХ РУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Возможности миграции элементов в природных водах рудных месторождений зависят, во-первых, от внутреннего строения элемента (структуры электронной оболочки и параметров, ее определяющих); во-вторых, от внешних физико-химических условий, создаваемых в водах того или иного типа рудного месторождения. Удобно разобрать эти условия с трех позиций, имея в виду, однако, их неразрывность:

1) окислительно-восстановительный потенциал в гидрогеохимических полях (ГХП) рудных месторождений, определяющий валентные состояния элементов;

2) кислотнo-щелочные условия, создаваемые в водах рудами и вмещающими породами и являющиеся второй основной координатой состояния элемента в природных растворах;

3) вид лигандов, обуславливающий основной процесс комплексообразования компонентов в природных растворах, придающий специфическую окраску условиям миграции (карбонатность, фторидность, сульфатность вод и т.д.).

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ В ГИДРОГЕОХИМИЧЕСКИХ ПОЛЯХ РУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Окислительно-восстановительный потенциал в водах рудных месторождений играет весьма значительную, можно сказать, стратегическую роль в миграции элементов, определяя валентное состояние элемента, а следовательно, все дальнейшие свойства, способствующие или, наоборот, препятствующие миграции его в зоне гипергенеза.

За нулевое значение окислительно-восстановительного потенциала в воде принят потенциал водородного электрода в нормальном растворе серной кислоты, т.е. при $\text{pH} = 0$ и осуществлении реакции $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2$. Как видим, одновременно это уравнение является реакцией устойчивости воды по водороду.

Реакция устойчивости воды по кислороду выразится уравнением



Исходя из уравнения Нернста

$$E_h = E^0 + \frac{0,059}{4} \lg \frac{P_0 [H^+]^4}{[H_2O]^2}$$

при подстановке концентраций получаем уравнение прямой в координатах $E_h = E^0 - 0,059 \text{ рН}$, где $E^0 = \frac{\Delta G_0}{nF}$ - стандартная свободная энергия Гиббса; F - число Фарадея; n - число электронов). Следовательно, $E_h = 1,23 - 0,059 \text{ рН}$, из чего следует, что изменение рН на единицу влечет за собой изменение ОВП на $0,059 \text{ В}$. Подставляя принятый нуль вместо E^0 для нижнего предела устойчивости воды, получаем $E_h = -0,059 \text{ рН}$ - уравнение, выражающее линию устойчивости воды для нижних (отрицательных) значений ОВП (водородную устойчивость воды). Так, для воды с $\text{рН} = 10$ ОВП на границе нижнего (водородного) предела устойчивости воды будет соответственно $-0,59 \text{ В}$.

Эти два уравнения выражают устойчивость воды в координатах $E_h - \text{рН}$. Одновременно эти уравнения выражают окислительную и восстановительную способности в зависимости от рН . Ясно, например, что в окислительно-восстановительной реакции атом ион $+ ne^-$, где измеренный электродный потенциал менее $-0,83 \text{ В}$ (Na , Ca , Mn и др.), равновесие будет смещаться вправо при любом рН , т.е. вода будет окислять атом элемента до ионного состояния. Наоборот, для элементов с электродным потенциалом более $1,23$ ($\text{Au}/\text{Au}^+ - (+1,5)$) вода при любом рН будет восстановителем. Соответственно для любого элемента с известным электродным потенциалом ионизирующей реакции можно предсказать его состояние в зависимости от рН . В поле же устойчивости воды существует равновесное соотношение окисленных и восстановительных форм элемента, определяемое из соотношения Нернста.

Многие рудные элементы, формирующие гидрогеохимические поля в зоне гипергенеза, не меняют своей валентности: цинк, свинец, серебро, золото и многие другие. Элементы, такие как железо, марганец, уран, мышьяк и другие, изменяют валентность в связи с тем, что реакции протекают в пределах вариаций ОВП природных вод.

Изменение валентности элемента часто сказывается на миграционных его способностях в гидрогеохимическом поле месторождения. Классическим примером является поведение железа и марганца. Двухвалентное железо и марганец хорошо мигрируют в зоне гипергенеза вследствие значительной растворимости своих соединений (ПР). При увеличении ОВП в верхних частях гипергенной зоны эти элементы повышают свою валентность, переходят в разряд гидролизатов, что резко затрудняет их миграцию в результате осаждения в виде малорастворимых гидроксидов. Поэтому столь часто в пределах рудных полей сульфидных месторождений, где наиболее высоко поднимается значение ОВП, наблюдаются обильные осаждения

гидроксидов железа и марганца. Следует, однако, заметить, что переходные значения ОВП для реакций с изменением валентности железа и марганца достаточно сильно различаются, что приводит к разделению их в твердой фазе аутигенного минералообразования. Гидрогеохимические причины такого разделения впервые вскрыты С.Р. Крайновым. Действительно, потенциал окисления Mn/MnO_2 выше потенциала окисления $Fe/Fe(OH)_3$ и, таким образом, при повышении ОВП сначала достигается переходное значение для железа, и выпадение его в виде $Fe(OH)_3$ происходит раньше выпадения оксидов марганца (IV), что ведет к временному и пространственному разделению вторичных минералов железа и марганца.

Совершенно противоположная геохимическая ситуация складывается при гипергенной миграции урана. При окислении урана (IV) до урана (VI) в подземных водах образуется молекула уранила, растворимость соединений которого достаточно высока. Это обеспечивает активную миграцию урана (VI) в гипергенной зоне рудных месторождений и делает уран хорошим гидрогеохимическим поисковым признаком радиоактивных руд.

Миграционные формы мышьяка в подземных водах также зависят от ОВП. Приведем выводы С.Р. Крайнова по состояниям мышьяка в подземных водах в зависимости от ОВП этих вод:

в водах с положительным ОВП, т.е. в зоне окисления месторождений (в верхней части гипергенной зоны), преобладают различные формы мышьяка (V) - $H_2AsO_4^-$ и $H_2AsO_4^+$; при переходе к восстановительным условиям преобладает форма $HAsO_3^0$;

в водах, содержащих сероводород, миграция осуществляется главным образом в форме AsS_3^- .

Огромное значение для миграции рудных элементов имеет валентное состояние среды. В координатах Eh - pH они обозначаются классическими диаграммами Пурбэ [40], из которых следует, что сера в зоне гипергенеза, меняя валентность от 2- до 6+, проходит ряд промежуточных состояний, имеющих в связи с высокой концентрацией серы в подземных водах по сравнению с концентрацией рудных элементов-халькофилов решающее значение для их миграции. Ряд этот выглядит следующим образом: S^{2-} , HS^- , H_2S , S^0 , SO_3^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, SO_4^{2-} ; концентрация каждого члена этого ряда прямо или косвенно определяется фугитивностью кислорода в той или иной части зоны гипергенеза, что в большой степени оказывает влияние на зональность ОВП. Высокие концентрации состояний серы начала этого ряда в общем случае ограничивают миграцию элементов-халькофилов, способствуя возникновению малорастворимых сульфидов, хотя остаются возможности миграции в виде гидросульфидных или сульфидных комплексов. Состояния серы правой части ряда способствуют миграции тяжелых металлов в связи с высокой, как правило, растворимостью сульфатов металлов и значительными возможностями комплексобразования для сульфитных и тиосульфитных комплексов металлов.

Как справедливо замечает А.К. Лисицын, если в растворе под влиянием каких бы то ни было причин установился ОВП, равный определенной величине Eh, то уж им точно определяется соотношение между окисленными и восстановленными формами всех способных к обратимому окислению-восстановлению веществ, находящихся в растворе.

Причины, устанавливающие ОВП подземных вод, о которых пишет А.К. Лисицын, не что иное как наиболее вероятные природные реакции с изменением валентности участвующих в них элементов и протекающие в достаточно широких масштабах. Системы, в которых протекают подобные реакции, называются потенциалзадающими системами природных вод. Наиболее важными для гидрогеохимических полей рудных месторождений потенциалзадающими системами являются системы кислорода и серы (точнее даже система кислород - сера).

Не меньшее значение имеет система сера - органическое вещество (редукция сульфатов). По данным С.Р. Крайнова и В.М. Швеца, кислородсодержащие воды зоны гипергенеза, имеющие $(1 \div 10)n$ мг/л растворенного кислорода, поднимают уровень ОВП подземных вод до 0,2 В и выше. ОВП в данном случае зависит от степени аэрирования воды атмосферным воздухом. Так, наиболее богатые растворенным кислородом дождевые воды имеют ОВП в пределах 400-650 мВ [1], а воды верхней части зоны аэрации в горноскладчатых областях достигают 300 - 400 мВ. В контакте с породами, расходуя кислород на реакции окисления, подземные воды постепенно снижают ОВП до 100 - 200 мВ. По мнению Р.М. Гаррелса и У.Л. Крайста [10], потенциалы большинства подземных вод близки к границе магнетит - гематит ввиду их фактического сосуществования (т.е. ОВП > 200 мВ).

Таким образом, наличие атмосферного кислорода в основном определяет величину ОВП подземных вод зоны гипергенеза в связи с его значительной массой в атмосфере Земли. Возможности проникновения кислорода в глубь зоны гипергенеза и по латерали определяют и зональность ОВП в гипергенной зоне. Эта зональность, следовательно, прежде всего определяется гидродинамическими причинами. Далее, в зависимости от наличия серы и развития микробиологических процессов формируются ОВ-обстановки в подземных водах: кислородная с высокими содержаниями кислорода; кислородная с низкими содержаниями кислорода; бескислородная бессульфидная (глей); сульфидная [13].

Этими причинами обусловлены следующие виды зональностей ОВП подземных вод: горизонтальная - трещинных вод горноскладчатых областей; пластовая - пластово-поровых вод платформенных областей и межгорных впадин; вертикальная - подземных вод в зависимости от глубины их залегания.

Горизонтальная зональность ОВП подземных вод складчатых областей связана с резкой сменой по площади водоносных от-

ложений с различающимися гидродинамическими характеристиками, обуславливающими проникновение кислорода. Изменение ОВ-обстановок происходит на границах хорошо- и плохопроницаемых пород, например известняков и терригенных пород или кавернозных карстовых известняков и известняков, что часто наблюдается на рудных полях скарново-полиметаллических месторождений.

Вертикальная зональность ОВП подземных вод проявляется в изменении ОВ-обстановок в водах с глубиной, что также связано с концентрацией кислорода. Даже для грунтовых вод эта зональность проявлена четко. Так, на глубинах до 15 м - 230-310 мВ, на глубинах 20-30 м - -150 мВ, а на глубинах 60-100 м - -100 мВ [13].

Пластовая зональность ОВП подземных вод формируется на платформах или межгорных впадинах при движении вод от областей питания к наиболее погруженным частям пласта. Воды областей питания характеризуются кислородной обстановкой со значениями ОВП обычно более 200 мВ. По мере уменьшения скоростей фильтрации при погружении водоносных пород кислород расходуется на окисление закисного железа, органического вещества. При этом ОВП снижается до 0-100 мВ. Согласно А.К. Лисицыну, за границей распространения вод кислородной обстановки при наличии органического вещества и сульфатного иона происходит резкое падение ОВП (-100 - -200 мВ) за счет образования сероводорода, что приводит к резкому ограничению миграционной способности элементов-халькофилов (выпадение сульфидов). Ниже этой зоны по пласту ОВП несколько повышается (50-150 мВ).

Отмечается также некоторое падение ОВП грунтовых вод при переходе от гумидных вод к аридным (соответственно от 400 до 200 мВ), что связано с увеличением щелочности вод.

ОВП подземных вод месторождений, руды которых не содержат значительного количества сульфидных минералов (плутоногенные, кварцевые и карбонатного парагенезиса, пегматитовые, раннемагматические, карбонатные и др.), также определяется концентрацией свободного кислорода в водах. ОВП находится здесь в пределах 200-400 мВ, редко чуть более.

Картина меняется в случае наличия рудной массы сульфидного состава. При наличии свободного кислорода, как уже говорилось, сера сульфидных минералов теряет электроны, последовательно проходя ряд промежуточных состояний, однако при Eh более 100 мВ, а рН более 2 наиболее стабильным в водах становится конечный продукт этого ряда - сульфат-ион. Тем не менее мозаично в зоне окисления могут сохраняться условия существования промежуточных продуктов окисления серы (сульфит- и тиосульфат-ионов и даже сероводорода вблизи зоны цементации).

Поскольку реакции окисления сульфидов идут с выделением энергии, т.е. самопроизвольно, то в зоне окисления сульфид-

Вертикальная зональность для рН и Eh вод на медно-колчеданном месторождении (по Г.А. Волкову)

Зона	Тип вод	рН	Eh, мВ
Активного водообмена	Трещинно-грунтовые вмещающих пород	6,9 (7,6)	331 (397)
		8,3	510
		1,4 (2)	580 (684)
Замедленного водообмена	Трещинно-грунтовые медно-колчеданного оруденения	2,5	787
		3,1 (5)	285 (445)
	Трещинно-грунтовые медно-колчеданного оруденения (искусственный доступ O ₂)	6,8	744
		6,6 (7,2)	-248 (-104)
		7,8	71
Трещинно-напорные и поро-напорные вмещающих пород	7,1 (7,6)	110 (177)	
	8,3	266	

П р и м е ч а н и е. В числителе даны минимальные значения, в знаменателе - максимальные, в скобках - средние.

ных месторождений наблюдается увеличение ОВП. Наибольшие значения ОВП приходятся на ту часть разреза, где окисляется наибольшая масса руды. Здесь же начинают интенсивно развиваться микробиологические процессы, способствующие окислению сульфидных минералов (*Th. ferrooxidans*, *Th. thio-parus*), что еще более увеличивает ОВП (700-800 мВ).

По мере расходования свободного кислорода на окисление количество его в нисходящих проточивающихся водах падает, масса окисляющейся руды уменьшается, а следовательно, убывает ОВП (100-200 мВ). Формируется более восстановительная обстановка, в которой растворенные в водах халькофильные элементы выпадают в виде вторичных сульфидов. Идет формирование зоны цементации (вторичного сульфидного обогащения).

Таким образом, в пределах сульфидных месторождений существует вертикальная зональность значений ОВП. Г.А. Волковым, например, эта зональность прослеживается в пределах медно-колчеданного оруденения Северного Кавказа (табл. 67). Так, интервал значений ОВП 215-531 мВ приходится на зону активного водообмена трещинно-грунтовых вод вмещающих (вулканогенно-осадочных) пород. В зоне окисления колчеданных руд ОВП трещинно-грунтовых вод поднимается до 580-787 мВ. Ниже в зоне замедленного водообмена ОВП опускается до значений -248 - +71 мВ.

Интересно отметить, что в глубоких частях рудного поля, где воды искусственно аэрируются при прохождении горных выработок, ОВП возрастает от 280 до 744 мВ.

На сульфидных месторождениях с меньшим развитием дисульфидов, нежели на колчеданных, значения ОВП соответственно снижаются. Н.И. Еникеев приводит ОВП для вод вмеща-

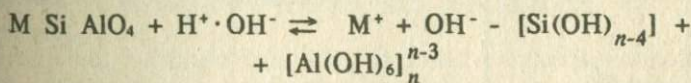
шающих пород висмутового месторождения 140-250 мВ, для окисляющих руд - 380 мВ. Наши замеры на золотосеребряных (вулканогенного типа) месторождениях показывали соответственно от 220 до 340 мВ.

Наиболее восстановительная обстановка создается на рудных месторождениях, связанных со щелочными породами, ибо при прочих равных условиях наиболее низкие значения Eh сдвинуты в щелочную область. Именно это является характерной чертой позднемагматических месторождений.

Таким образом, наиболее высокий ОВП в пределах 0,6-0,8 В (редко выше) формируется на сульфидных месторождениях (колчеданных, ликвационных, гидротермальных сульфидного парагенезиса и т.д.), ОВП понижается до 0,3 В на месторождениях с вмещающими алюмосиликатными и карбонатными породами, и, наконец, наиболее низкие значения (0,1-0,3 В) - на месторождениях с вмещающими породами или рудной массой щелочного состава.

КИСЛОТНО-ЩЕЛОЧНОЕ РАВНОВЕСИЕ В ГИДРОГЕОХИМИЧЕСКИХ ПОЛЯХ РУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Константа диссоциации воды в стандартных условиях, согласно закону действия масс, определяется соотношением $\frac{[H^+][OH^-]}{H_2O} = 10^{-14}$ или произведением растворимости $[H^+][OH^-] = 10^{-14}$ и зависит в природных водах от реакций гидролиза. При этом изымается ион H^+ или OH^- , что приводит к изменению соотношения этих ионов в сторону увеличения H^+ (кислые среды) либо OH^- (щелочные среды). Например, при гидролизе алюмосиликатов, как показал Р. Келлер,



pH-задающими системами в гидрогеохимических полях рудных месторождений являются, как правило, руды либо вмещающие породы.

Как известно, наиболее ощутимо сдвигают pH вод в кислую сторону сульфидные руды вследствие окисления серы кислородом $S^{2-} \rightarrow S^{3+}$ в условиях гипергенной зоны. На месторождениях с сульфидными массивными рудами или сульфидной вкрапленностью pH будет, в первую очередь, зависеть от количества сульфидов в общей рудной массе вплоть до того момента, когда нейтрализующее действие руд или вмещающих пород, а также влияние атмосферы не внесут ощутимую долю влияния в установление кислотно-щелочного равновесия.

Интересно отметить, что рудная масса обладает буферными свойствами, сначала устанавливая pH контактирующих с рудами

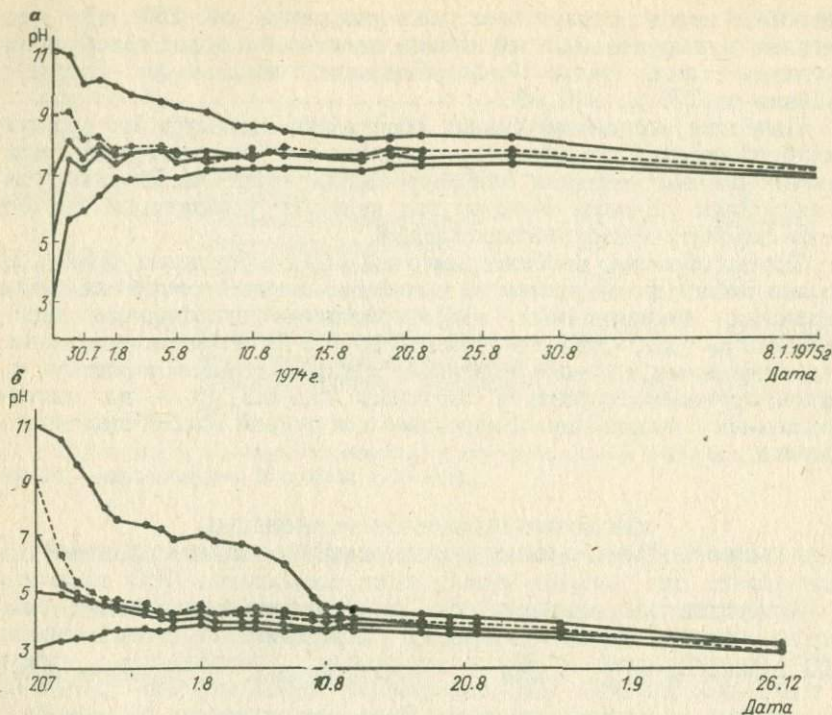


Рис. 20. Режим установления конечного рН раствора рудной массы разного состава (с заданным начальным рН)
 а - карбонатная руда (родонит-родохрозитовая); б - сульфидная руда

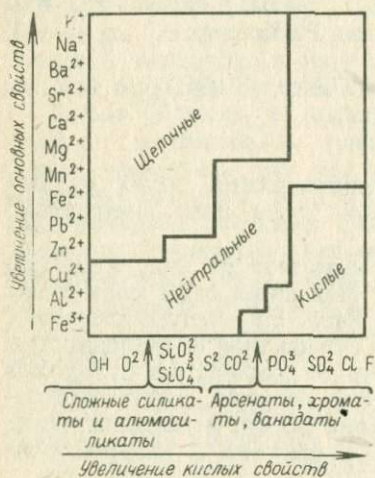


Рис. 21. Диаграмма тенденций формирования рН суспензий минералов в зависимости от их состава

вод, а затем поддерживая его на определенном уровне и сохраняя достигнутое кислотно-щелочное равновесие. Это подтвердили эксперименты при выщелачивании рудной массы водой с заданными рН: руда устанавливала "свой" рН независимо от того, который ей "навязывался" (рис. 20).

Наиболее высокие рН задаются рудной массой агпаитовых нефелиновых сиенитов на месторождениях позднемагматического типа. Здесь рН вод на рудных полях достигает 8-8,5, в стойких водах глубоких горизонтов - 9-12, а в межзерновом пространстве, возможно, еще выше.

Подобно рудам, вмещающие породы на месторождениях стремятся установить свой рН, и в случае различных тенденций сдвига кислотно-щелочного равновесия у пород и руд конкуренция приводит к промежуточному рН, зависящему от гидrolитических реакций и массы тех и других.

Имеются следующие результаты измерений рН вод для различных типов пород.

Кристаллические сланцы	6,3
Граниты, риолиты, габбро	6,6-6,7
Андезиты	7,2
Сиениты	7,6
Базальты	7,7
Сerpентиниты	8,3
Песчаники, глинистые сланцы	7,4-8,1

Тенденция сдвига кислотно-щелочного равновесия видна на примере рН суспензий различных минералов. На диаграмме (рис. 21) она хорошо прослеживается в зависимости от наличия в минералах элементов и радикалов при изменении кислых и основных свойств. рН суспензий минералов практически должен совпадать с рН поровых вод в межзерновом пространстве.

Я.Б. Смирнов выделил четыре типа рН-задающих систем природных вод.

Кислотная система (рН < 2). В водах с таким значением рН обычно присутствует свободная кислота. На месторождениях такой рН задается двойными сульфидами прежде всего во внутрирудном пространстве, а также в рудных водах колчеданных и реже ликвационных месторождений.

Гидролизная система (рН 2-5) определяется наличием минералов, представляющих соль катионов слабых оснований и анионов сильных кислот. На рудных месторождениях такими минералами также являются сульфиды, но доля дисульфидов здесь гораздо меньше. Это месторождения гидротермальные плутоногенные сульфидного парагенезиса (полиметаллические, касситерит-сульфидные и т.д.), гидротермальные вулканогенного и телетермального классов, скарновые. Ореольные воды колчеданных и ликвационных месторождений также укладываются в этот диапазон. Отметим, что для скарновых рудных тел, в которых обычно мобилизовано много сульфидов, происходит

борьба за установление "своего" рН между рудами и вмещающими карбонатными породами.

В начале сульфатной стадии в становлении рН подземных вод участвуют и руды, и породы, рН может приближаться к 5 или даже быть большим. В период наибольшего развития сульфатной стадии, появления изъязвленности, кавернозности карбонатов рН-задающей системой является рудная масса и рН укладывается в диапазон 2-5.

Начиная с конца сульфатной стадии и во всех последующих стадиях зоны окисления скарновых тел оснований рН-задающей системой становятся вмещающие породы и в меньшей степени руды, рН-задающая система становится буферной, в том смысле, как это понимает автор данной классификации.

Буферная система (рН 5-8,5) обусловлена в основном карбонатным равновесием. При этом рН вод, находящихся в постоянном контакте с атмосферой, сдвигается в кислую сторону, а контактирующих с карбонатными породами (или породами с включением карбонатных минералов) - в щелочную.

Как показано Р.М. Гаррелсом, система вода - кальцит в контакте с атмосферой должна иметь рассчитанный из уравнений карбонатного равновесия рН, равный 8,4, а вне контакта с атмосферой - 9,95. В реальных природных условиях эта система значительно усложняется, во-первых, за счет алюмосиликатной части горных пород, а во-вторых, вследствие развития почвообразовательных процессов, снижающих рН.

В этот интервал рН попадает наибольшее количество типов рудных месторождений и фоновые воды. Из месторождений это гидротермальные плутоногенные руды кварцевого и карбонатного парагенезисов, скарновые, начиная с конечного этапа сульфатной стадии зоны окисления, пегматитовые, альбитит-грейзеновые, грейзеновые, карбонатитовые и раннемагматические месторождения. Причем фоновые воды и воды месторождений, вмещающими породами которых являются алюмосиликаты, имеют рН слабокислый - близнеутральный, а для карбонатных пород - слабощелочной (7,3-8,5).

Гидролизная система (рН 8,5-12,5) - рН этих вод обусловлен гидролизом минералов, содержащих соли сильных оснований и слабых кислот. Как мы уже говорили, такой рН задается рудной массой, состоящей из щелочных пород, и сюда можно отнести только один тип эндогенных месторождений - позднемагматический.

Следует сказать, что при рН > 7,5 концентрация OH^- становится реальной комплексообразующей силой, и ион OH^- выступает в таких водах в качестве лиганда, формируя гидроксокомплексы или вытесняя основной лиганд из комплексов (например, галогенных), способствуя образованию прочных двойных комплексов.

Кислотно-щелочные условия оказывают заметное влияние на миграцию элементов в гидрогеохимических полях рудных мес-

торождений. Стратегически дело обстоит таким образом, что для многих элементов (прежде всего амфотеров) существуют два максимума накопления концентраций: один в кислых, чаще всего в виде катионов (например, Cu^{2+} , CuHCO_3^+ и т.д.), а другой - в щелочных водах в виде анионов (например, HCuO_2^- , $\text{Cu}(\text{CO}_3)_2^{2-}$, $\text{Cu}(\text{OH})_2^-$).

В кислых водах, формирующихся в зонах окисления сульфидных месторождений (колчеданных, ликвационных, скарновых, гидротермальных плутогенных сульфидного парагенезиса, гидротермальных вулканогенных), рудные элементы накапливаются в результате:

1) диссоциации солей слабых оснований и сильных кислот (накопление Zn , Cu , Pb , Ag , Sn , Hg , Cd , Co , Ni , Fe и других, а также сульфат-иона) с последующим переходом к сульфатным комплексам;

2) диссоциации слабых кислот типа мышьяковой, вольфрамовой, молибденовой. Причем при низких рН (< 3) отмечается тенденция перехода в гидроанионы типа HAsO_4^- , HMoO_4^- .

В щелочных средах (в водах месторождений при наличии щелочных пород) накапливаются концентрации элементов, участвующие в формировании и последующей диссоциации солей сильных оснований (чаще всего натрия) и слабых кислородных кислот, основу кислотных остатков которых составляют и рудные элементы: WO_4^{2-} , MoO_4^{2-} , HZnO_2^- , HCuO_2^- и др.

Однако основной тенденцией формирования устойчивых миграционных состояний элементов является здесь формирование комплексных соединений, поскольку в водах этих месторождений накапливается достаточное количество разнообразных лигандов (карбоната, фтора, гидроксоионов, органических веществ). Отметим, что тенденция к образованию комплексных соединений наблюдается для элементов-комплексообразователей уже при переходе от кислых вод сульфидных месторождений к около-нейтральным водам месторождений, руды и вмещающие породы которых относятся к типу неактивных по отношению к изменению рН (гидротермальные плутогенные кварцевого парагенезиса, пегматитовые и др.), точнее устанавливают слабокислый - слабощелочной рН. При повышении рН значительное количество рудных элементов формируют слаборастворимые гидроксиды, а при наличии подходящих лигандов (F^- , Cl^- , фульвокислоты ФК) формируют комплексные соединения, сдвигающие миграционный диапазон в щелочную среду.

Таким образом, в резко кислых и сильно щелочных водах наблюдается накопление концентраций многих рудных элементов, тогда как в нейтральных водах миграционные возможности снижаются (табл. 68).

Исходя из рассмотренных основных геохимических показателей гидрогеохимических полей, рН и Eh рудных месторождений их удобно подразделить на 5 групп по геохимическим обстановкам, формирующимся в рудных водах.

Распределение модальных содержаний Zn и Cu в водах месторождений с различным рН

Элемент	Колчеданные месторождения Урала рН 2-3	Полиметаллические месторождения Дальнего Востока рН 4-5	Редкометалльные месторождения Дальнего Востока (гранитоиды) рН 6,5-7,2	Рекомендательные месторождения Кольского полуострова (щелочные массивы) рН 8-10
Cu	$(10^2 \div 10^3) n$	$(1 \div 10) n$	$(10^{-1} \div 1) n$	$(10 \div 10^2) n$
Zn	$(10^2 \div 10^3) n$	$(10 \div 10^2) n$	$(1 \div 10) n$	$(10 \div 10^2) n$

Первая - группа месторождений, где геохимическую обстановку в гидрогеохимических полях определяет наличие дисульфидов (а точнее их окисление) - колчеданные и ликвационные месторождения (рН от 2 до 5, ОВП \approx 450-500 мВ и выше).

Вторая группа - месторождения сульфидных руд, основные полезные минералы которых - моносulfиды, а дисульфиды ограничены (скарновые, плутоногенные сульфидного парагенезиса). В гидрогеохимических полях этих месторождений формируются кислые воды с рН от 4,5 до 6,5, ОВП не поднимается выше 450 мВ.

В третьей группе месторождений геохимическую обстановку в рудных водах определяет наличие неактивных пород, прежде всего алюмосиликатного состава. В эту группу включаются следующие типы месторождений: гидротермальные плутоногенного класса кварцевого парагенезиса, альбитит-грейзеновые и грейзеновые, пегматитовые и раннемагматические. рН их вод определяется в основном гидролизом алюмосиликатов и находится в пределах 5,5-7,3, а ОВП прежде всего связан с количеством растворенного атмосферного кислорода и составляет 200-400 мВ, изредка чуть выше.

Для месторождений четвертой группы геохимическая обстановка определяется наличием карбонатов. Соответственно к этой группе относятся гидротермальные плутоногенные месторождения карбонатного парагенезиса и карбонатитовые месторождения. Пределы рН повышаются соответственно от 7,2 до 8, изредка выше; Eh от 100 до 300 мВ.

И, наконец, пятую группу составляют месторождения, где геохимическая обстановка зависит от наличия щелочных пород. Это позднемагматические апатитовые и редкоземельные месторождения, связанные с нефелиновыми сиенитами. В рудных водах этих месторождений рН 8-12, Eh 100-200 мВ.

Наиболее благоприятные условия для миграции элементов создаются в гидрогеохимических полях первой группы месторождений. Гидрогеохимическая обстановка способствует на-

капливанию в водах рудных элементов - прежде всего катионогенных. Околонейтральные среды второй группы месторождений открывают тенденцию образования слаборастворимых гидроксидов и карбонатов многих элементов. Эта тенденция резко прогрессирует для двух последних групп месторождений и могла бы привести к резкому ограничению водной миграции многих элементов, однако этому препятствует фактор комплексобразования.

УСЛОВИЯ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ (СОСТОЯНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ) В ГИДРОГЕОХИМИЧЕСКИХ ПОЛЯХ РУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Общие положения

Необходимость изучения форм существования элементов в водах с учетом комплексобразования стала очевидной в начале 60-х годов при проведении широких исследований по микроэлементному составу природных вод. Накопление концентраций микроэлементов невозможно было объяснить, основываясь на данных о произведениях растворимости, концентрации оказывались гораздо больше рассчитанных.

Основной вклад в исследование форм существования элементов в природных водах рудных месторождений гипергенной зоны внесли работы С.А. Брусиловского, Ю.Ю. Бугельского, И.Г. Ганеева, Г.А. Голевой, Г.М. Варшалл, Г.А. Волкова, Н.Н. Еникеева, Б.А. Колотова, С.Р. Крайнова, А.К. Лисицына, Г.А. Соломина, В.В. Щербины, А.М. Эленбогена и др.

Весьма ярко демонстрируют разницу между действительными концентрациями в водах, рН которых выше рН выпадения гидроксидов элементов, и концентрациями, рассчитываемыми из гидроксидов, так называемые элементы-гидролизаты (Ti, Al, Be, TR, Zr, Nb, Ga и др.). Комплексобразование часто сдвигает рН гидролиза этих элементов далеко в щелочную сторону. Это имеет серьезные геохимические последствия, поскольку разрешает водную миграцию элементов в широком диапазоне кислотно-щелочных условий.

В настоящее время невозможно представить себе формирование гидрогеохимических полей без комплексобразования, увеличивающего возможности накопления элементов в водах. Более того, именно комплексы составляют основную долю форм существования элемента в воде, и это относится не только к типичным элементам-комплексобразователям. Так, например, для таких макроэлементов подземных вод, как Mg и Ca, не считающихся типичными комплексобразователями, доля их комплексных форм для пресных вод полиметаллических месторождений, как показал А.М. Эленбоген, составляет 10% и более.

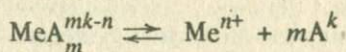
Наиболее общее соотношение взаимодействия между собой компонентов в природных водах можно записать в виде системы уравнений:

$$\sum K_i = [K_i^{n+}] + \sum [K_i A_j^{n-m}],$$

$$\sum A_j = [A_j^{m-}] + \sum [K_i A_j^{n-m}],$$

где K_i - катион; A_j - анион.

Константа устойчивости комплекса $K_{уст}$ является центральным понятием теории комплексообразования и выражает закон действующих масс при взаимодействии компонентов раствора: для реакции образования комплекса в общем виде при фиксированных P и t



она выразится отношением

$$K_{нест} = \frac{[MeA_m^{mk-n}]}{[Me^{n+}] [A^k]^m} = 1/K_{уст}.$$

При стандартных условиях ($t = 25^\circ C$, $P = 0,1$ МПа), которые могут быть приняты для зоны гипергенеза, K связана с свободной энергией Гиббса соотношением $\Delta G = -1,364 \lg K$ и может быть вычислена для конкретной реакции в случае, если известна ΔG реакции.

Коэффициент активности f , выражающий долю участия концентраций катиона или аниона в комплексообразовании при условии $\mu \leq 0,1$, определяется из уравнения Дэвиса:

$$\lg f = -0,509 Z_i^e \left(\frac{\sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} - 0,3\mu \right),$$

где Z_i - валентность ионов; μ - ионная сила раствора.

Поскольку гидрогеохимические исследования в большинстве случаев ведутся исключительно в условиях $\mu \leq 0,1$ (т.е. при общей минерализации менее 5 г/л), то использование уравнения Дэвиса при рассмотрении форм миграции при исследовании гидрогеохимических полей вполне корректно.

Основными лигандами, участвующими в формировании комплексных ионов, выступают анионы природных вод, обладающие достаточно высокой концентрацией, т.е. анионы основного состава: Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , CO_3^{2-} , а также анионы специфических

гидрогеохимических обстановок, в которых они накапливаются в значительных количествах; F^- , HS^- , органические вещества и др. Огромное значение для комплексообразования в щелочных средах имеет ион OH^- .

В условиях пресных вод зоны гипергенеза основную долю составляют бинарные комплексы (ионные пары), включающие центральный ион, координирующий определенное число лигандов одного вида. Однако при наличии специфических гидрогеохимических обстановок (например, щелочных сред) часть этих лигандов может быть вытеснена лигандом другого рода, взаимодействие которого с центральным ионом значительно, а концентрация в воде достаточно высока (например, OH^- -ион в щелочных средах). В этом случае образуется комплекс с двумя лигандами.

Так в щелочных средах происходит гидролиз даже весьма прочных комплексов, например, фторбериллатов, причем образующийся смешанный комплекс $[BeF(OH)_3]^{2-}$ оказывается прочнее фторбериллиевого монокомплекса. Установлено существование растворимых смешанных комплексов, в которых роль одного из лигандов выполняет вода, например, фтораквокомплексы алюминия и бериллия - $[AlF_2(H_2O)_4]^+$, $[AlF(H_2O)_3]^{3+}$, $[BeF(H_2O)_2]^+$ или карбонатные аквокомплексы уранила - $[UO_2(CO_3)_2(H_2O)_2]^{2-}$.

В настоящее время такому виду комплексообразования придается большое значение: миграцию некоторых элементов можно объяснить только с учетом комплексов со смешанными лигандами, поскольку эти комплексы имеют большие константы устойчивости по сравнению с отдельными лигандами, входящими в смешанный комплекс [33].

При приблизительно равных силах связи, но значительно более высокой концентрации одного из аддендов происходит постепенное ступенчатое вытеснение другого адденда, и комплекс также становится однородным [3]. Наиболее часто гетерогенные комплексы формируют элементы Be , TR , Zr , Sc [34].

В настоящее время все более увеличивается значение изучения гетерогенных комплексных соединений для объяснения миграции отдельных элементов в специфических геохимических обстановках, хотя методы получения констант устойчивости таких комплексов пока весьма ограничены. Однако этим типом комплексов не исчерпывается формирование координационных соединений в растворе. Как показали физико-химические исследования, ионы Zr^{4+} , TR^{4+} , UO_2^{2+} , Sc^{3+} , а также анионные формы W , Mo способны образовывать многоядерные комплексы, а также непрерывные ряды комплексных соединений (высокополимеров), с высокими молекулярными весами общего вида $\{Me[(OH)_p Me]_x\}^{[(n-p)\alpha+n]^+}$ для катионов в щелочных средах и вида $[(Me_6O_2)_x^{5-} \cdot H_2O]_n$ - для анионов в кислых средах.

Так, В.А. Михайлов и Э.Ф. Григорьев показали, что цирконий образует многоядерные и полимерные комплексы вида $[Zr(OH)_3CO_3]^-$. В работах А.М. Хайдука, Е.А. Никитиной, А.Н. Соколова показаны возможности формирования в кислых водах устойчивых комплексов-полимеров молибдена типа $(Mo_6O_{20})^{6-}$, вольфрама $[(HW_6O_{21})_x \cdot nH_2O]$, а также кремнегексамолибдатов и кремнегексавольфраматов с высокой растворимостью.

Таким образом, в зависимости от геохимической обстановки в гидрогеохимических полях элементы могут находиться в состоянии простых ионов; монокомплексов; комплексов со смешанными аддендами и полимеризующихся многоядерных комплексов с большими молекулярными весами. Правда, в реальных природных обстановках пока трудно учитывать многоядерные комплексы.

Из изложенного ясно, какое огромное значение для формирования состояний элементов в водах имеют гидрогеохимические обстановки. Можно сказать, что они являются центральным моментом при рассмотрении состояний элементов в природных водах. Гидрогеохимическая обстановка определяет форму существования элемента в природной воде, а сама в свою очередь определяется четырьмя главными параметрами: силой и концентрацией лигандов, кислотно-щелочным равновесием и окислительно-восстановительным потенциалом.

Среда миграции, определяемая силой и концентрацией комплексобразующих аддендов (лигандов), характеризуется исследователями в большей или меньшей степени условно, скорее исходя из аномальности концентраций того или иного сильного адденда и при рассмотрении форм миграции ряда определенных элементов, для которых данный адденд является наиболее важным при формировании их состояний (например, фтор - для бериллия, олова, алюминия, хлор - цинка, свинца, кадмия, карбонат-ион - для урана, ниобия и т.д.).

В реальных гидрогеохимических полях значительные концентрации могут формировать несколько сильных для разных элементов лигандов (аддендов), тем не менее удобнее рассматривать повышенные концентрации одного из лигандов, влияющих на состояние тех или иных конкретных элементов. Наиболее важными лигандами, от которых зависят состояния элементов в природных растворах зоны гипергенеза, являются галогены, ионы угольной кислоты, серы и органические вещества.

Сила лигандов, оцениваемая константой устойчивости комплекса, имеет фундаментальное значение при рассмотрении геохимических процессов. Тем не менее на настоящем уровне знаний в связи с многообразием действующих факторов влияние констант устойчивости на течение геохимических процессов в связи с формированием комплексов определяется не точным ее значением, а ее порядком. Кроме того, разные исследователи

дают константы устойчивости одного и того же комплекса со значительным расхождением. В связи с этим, используя значения констант по известным литературным источникам [9, 36, 41], мы часто округляем их до порядка или полупорядка.

Фторидные среды

Среди прочих галогенов фтор как комплексообразователь (да и не только по этому признаку) стоит особняком, что обусловлено типом связи его в химических соединениях. Связь эта имеет высокую степень ионности в отличие от трех других элементов этой группы, имеющих преимущественно ковалентные связи. В этом суть выделения фтора по его свойствам из числа других галогенов. Именно поэтому фтор прежде всего формирует наиболее прочные свои комплексы с такими литофильными элементами, как Al, Be, Si, B, Sn, U, родственными ему по типу связи $[pK_{уст}]$ от 5 до 20 (табл. 69), тогда как для Co, Cu, Zn, Pb и других элементов $pK_{уст}$ практически не поднимается выше 4 (3,88).

Хотя концентрации фтора в водах могут увеличиваться и просто за счет фтороносных пород кислых эффузивов, гранитов и т.д., наиболее характерны аномальные концентрации фтора для гидрогеохимических полей гидротермальных плутоногенных месторождений кварцевого парагенезиса (Sn, W, Mo, Bi), скарновых редкометалльных (ближние скарны), пегматитовых (Be, Li, Pb, Cs), альбит-грейзеновых и грейзеновых (Nb, Be, W), а также позднемагматических (Nb, TR), т.е. в основном редкометалльных высокотемпературных месторождений.

Концентрации фтора в водах месторождений составляют обычно 1-10 мг/л. Конечные продукты реакции флюорита с ионом водорода и гидроксидом хорошо дессоциированы ($CaF_2 + 2H^+ = 2HF^+ + Ca^{2+}$; $CaF_2 + OH^- = CaOH^+ + 2F^-$), что позволяет фтору накапливаться как в кислых, так и в щелочных водах. Наибольшие содержания обнаруживаются в водах с высоким pH прежде всего потому, что редкометалльные месторождения обычно создают слабокислую среду, тогда как месторождения, связанные с щелочными породами, - высокощелочную.

В соответствии с возрастанием растворимости солей в ряду

Таблица 69

Комплекс	$pK_{уст}$	Комплекс	$pK_{уст}$	Комплекс	$pK_{уст}$
AlF_2^{2+}	7	BeF^+	5	ZnF^+	1,54(1,5)
AlF_3^+	12	BeF_2^0	9	ZnF_2^0	3,88(4)
AlF_4^0	16	BeF_3^-	11	CuF^+	1,23(1)
AlF_5^-	18	BeF_4^{2-}	13	CuF_2^0	3,88(4)
AlF_6^{2-}	19	$UO_2F_2^0$	8	PbF^+	1,6(1,5)
AlF_7^{3-}	20			PbF_2^0	3,88(4)

$\text{CaF}_2 \rightarrow \text{MgF}_2 \rightarrow \text{NaF}$ фтор накапливается в натриевых водах, тогда как в кальциевых содержания его уменьшаются в результате выпадения флюорита. Наиболее благоприятные условия для накопления фтора создаются в щелочных гидрокарбонатных натриевых водах, т.е. в водах позднемагматических месторождений, связанных с нефелиновыми, прежде всего с агапитовыми сиенитами (до целых граммов в рудничных водах месторождений). Экспериментами показано, что фторидные среды способствуют переводу в раствор литофильных элементов за счет комплексообразования.

Из изложенного очевидно, что накопление фтора в водах редкометальных месторождений со слабокислой и нейтральной реакцией (III группа гидрогеохимических полей месторождений) способствует водной миграции редких элементов Be, Sn, B, U и увеличению контрастности и протяженности водных ореолов рассеяния этих элементов.

Однако усиление водной миграции литофильных элементов происходит и в щелочных средах. Фторокомплексы здесь не только не разрушаются, но даже упрочняются по механизму ступенчатого вытеснения фтора другим лигандом (в данном случае OH^-) и образованию двойных комплексов типа $\text{BeF}_n\text{OH}_m^{k-}$.

Хлоридные среды

Хлорид-ион, как один из основных макрокомпонентов природных вод, оказывает серьезное влияние на миграцию элементов ГХП рудных месторождений.

Как комплексообразователь, хлор в природных водах выглядит двояким образом. С одними элементами он формирует достаточно прочные комплексы [Ag, Au, Cu(I)]. Это, как видим, элементы с ярко выраженными ковалентными связями. Однако для формирования хлоридного комплекса в связи с высоким первым потенциалом ионизации для этих элементов необходим не только комплексообразователь, но и сильный окислитель. С другими рудными элементами [Cu(II), Pb, Zn, Cd, Ni, Fe(II), Co] хлор не связывается в такие прочные комплексы ($pK_{\text{уст}} = 0,5 \div 2,5$; табл. 70) и по-прежнему уступает фтору по величине константы устойчивости (см. табл. 69).

Таблица 70

Комплекс	$p K_{\text{уст}}$	Комплекс	$p K_{\text{уст}}$	Комплекс	$p K_{\text{уст}}$
CuCl^0	2,5	AgCl_2^-	6,0	AlCl^{2+}	1,5
CuCl_2^0	5,5	PbCl^+	1,5	AlCl_2^+	0,5
CuCl_3^-	5,5	PbCl_2^0	1,0	AlCl_3^0	0,1
AgCl^0	3,5	CoCl^+	1,0	NiCl^+	1,0
AgCl_2^0	5,5	CoCl_2^0	1,5	NiCl_2^0	1,5

Увеличение доли хлоридных комплексов свинца, меди и железа с ростом глубины и минерализации подземных вод для одного из районов Таджикистана (расчетные данные)

Общая минерализация, г/л	Глубина взятия пробы, м	Доля хлоридных комплексов элементов, %			
		Pb	Cu	Zn	Fe (II)
1,2	Поверхность	Нет	Нет	Нет	Нет
4,1	20	2,2	0,1	0,1	0,2
22,4	70	59,2	0,8	6,9	8,6
240,0	500	99,9	86,2	96,4	94,2

Тем не менее влияние хлора на распространение в водах рудных элементов имеет место вследствие возрастания его концентрации с ростом минерализации воды. Следовательно, это влияние будет меняться в зависимости от гидрогеохимической зоны, в которой локализуется месторождение, т.е. будет подчинено вертикальной и горизонтальной зональностям химического состава природных вод.

С погружением структуры и ростом хлоридной составляющей вод происходит трансформация форм миграции рудных элементов с увеличением доли хлоридных комплексов (табл. 71).

Как показывают исследования, количество хлора в ГХП изменяется также от типа рудного месторождения. Повышенная хлоридность вод обнаруживается в водах месторождений грейзеновых, позднемагматических, гидротермальных плутогенных кварцевого парагенезиса. Однако это увеличение не столь значительно (сотни миллиграмм на литр) и может оказать влияние на состояние только элементов Ag, Pb, Cd.

Бромидные и иодидные среды не играют большой роли в ГХП рудных эндогенных месторождений и не рассматриваются в данной работе в таком аспекте.

Среды ионов серы как результат проявления ионного равновесия форм серы в ГХП рудных месторождений

На рудных месторождениях равновесие серы определяется окислением сульфидов до сульфатов с прохождением различных промежуточных окисленных состояний серы и обратным восстановлением сульфатного иона до гидросульфид- или сульфид-иона с выпадением из раствора сульфидов тяжелых металлов в зоне цементации (вторичного сульфидного обогащения) месторождения в условиях течения электрохимических и микробиологических процессов.

Таким образом, в общем случае на сульфидных месторождениях формируется своеобразная зональность форм состояний

Комплекс	$pK_{уст}$	Комплекс	$pK_{уст}$	Комплекс	$pK_{уст}$
$FeSO_4^0$	2,5	$ZnSO_4^0$	2,5	$Pb(SO_4)_2^-$	3,5
$Fe(SO_4)_2^-$	3,0	$Zn(SO_4)_2^-$	3,0	$AlSO_4^+$	3,0
$FeSO_4^+$	3,5	$CoSO_4^0$	2,5	$Al(SO_4)_2^-$	5,0
$Fe(SO_4)_2^-$	5,5	$Co(SO_4)_2^-$	3,0	$MnSO_4^0$	2,5
$Fe(SO_4)_3^{3-}$	3,5	PbO_2^0	2,5	$Mn(SO_4)_2^-$	2,0
$CuSO_4^0$	2,5	$Pb(SO_4)_2^-$	3,0	$NiSO_4$	2,5
$Cu(SO_4)_2^-$	3,5	$PbSO_4^0$	2,5	$Ni(SO)_2^-$	3,0

Таблица 73

lg $K_{уст}$ тиосульфатных комплексов ряда рудных элементов (полупорядки)

Комплекс	$pK_{уст}$	Комплекс	$pK_{уст}$	Комплекс	$pK_{уст}$
$CuS_2O_3^-$	10,5	$AgS_2O_3^-$	9,0	$Au(S_2O_3)_3^{3-}$	30
$Cu(S_2O_3)_2^{3-}$	12,5	$Ag(S_2O_3)_2^{3-}$	14,5	$Au(SO_3)_2^-$	30
$Cu(S_2O_3)_3^{5-}$	14,0	$Ag(S_2O_3)_3^{5-}$	14,0		

серы, причем верхняя часть месторождений составляет ее "сульфатную" зону, а в пределах зоны вторичного сульфидного обогащения - "сульфидную" зону. Однако в условиях зоны гипергенеза с высокой концентрацией кислорода "сульфатная" зона будет подавлять "сульфидную", занимая основную часть вертикального разреза.

Наибольшее количество сульфатов обнаруживается в водах месторождений: колчеданных, ликвационных, скарновых и гидротермальных плутоногенных сульфидного парагенезиса; от 30-100 мг/л в водах последних двух перечисленных типов их концентрации поднимаются до целых граммов в водах колчеданных и ликвационных месторождений, и лишь здесь они оказывают реальное влияние на миграцию рудных элементов, ибо константы устойчивости сульфатных комплексов невелики ($lgK = 1 \div 3,5$), исключая Fe(III) и Al ($lgK > 3,5$) (табл. 72).

Развитие устойчивых локальных зон развития промежуточных продуктов окисления серы, т.е. сульфитных и тиосульфатных ионов весьма гипотетична вследствие метастабильного их состояния. Однако они несомненно существуют и оказывают влияние на миграцию рудных элементов, скорее всего проявляясь в поровых водах и влияя на перераспределение металлов в межзерновом пространстве. Тем не менее изредка они обнаруживаются в водах рудных месторождений в количествах до n мг/л (табл. 73).

В зоне действия низкого ОВП (< 0) сера чаще выступает в качестве лиганда как сульфид- или гидросульфид-ион. Несмотря на ограниченность этой зоны на месторождениях, особенно имеющих развитую зону окисления, во внутрирудном простран-

lg $K_{уст}$ сульфидных и гидросульфидных комплексов рудных элементов (полупорядки)

Комплекс	$pK_{уст}$	Комплекс	$pK_{уст}$
ZnS^0	19,5	$Cd(HS)_3^-$	16,5
$Cd(HS)^-$	7,5	$Cd(HS)_4^{2-}$	19,0
$Cd(HS)_2^0$	14,5		

стве в поровых водах концентрации суммы сульфидной серы (прежде всего в зоне цементации) могут составлять 10 моль/л и выше. А если учесть, что константы устойчивости комплексных соединений с сульфид- и гидросульфид-ионами значительны (табл. 74), то доля подобных состояний рудных элементов в поровых водах может быть достаточно велика.

Карбонатные среды

Условия существования в водах карбонатных ионов разного вида определяется pH природных растворов. В кислых водах, наиболее распространенных в гипергенной зоне, ион HCO_3^- переводится в состояние свободной угольной кислоты, а в щелочных от $pH > 8$ - трансформируется в карбонат-ион.

Таким образом, в водах сульфидных месторождений (1, 2 группы) карбонатность обстановки вообще не будет влиять на состояние элементов в ГХП; в водах 3 группы мы можем рассматривать возможность существования гидрокарбонатных комплексов элементов: карбонатные же комплексы возможны в водах 4 группы и особенно 5 группы месторождений.

Не слишком значительные возможности существования гидрокарбонатных комплексов металлов определяются невысокими константами устойчивости ($lgK_{уст}$ от 2 до 3) и небольшой концентрацией в водах гидрокарбонатного иона (30-300 мг/л).

Концентрация гидрокарбонатного иона увеличивается в водах месторождений 4 группы (скарново-редкометалльных, карбонатитовых, гидротермальных плутоногенных карбонатного парагенезиса), а вместе с этим увеличивается доля карбонатных комплексов. По расчетам А.М. Эленбогена, для слабощелочных вод среди неорганических комплексов увеличивается содержание гидрокарбонатных комплексов тяжелых металлов (в %): для свинца - 35-49, меди - 27-38, цинка - 55-70. Другими словами, комплексы данного вида являются достаточно распространенными среди неорганических комплексов. Пожалуй, результаты этих расчетов следует считать несколько завышенными: наши более поздние машинные расчеты (программа MIF) при использовании более точных и полных данных для подобных вод дают доли гидрокарбонатных комплексов чаще в пределах от

3 до 10%, но при этом возрастает доля карбонатных комплексов металлов (табл. 75).

При pH-9 преобладающими становятся карбонатные комплексы металлов как в связи с увеличением концентраций карбоната-иона, так и по причине большой прочности карбонатных комплексов по сравнению с гидрокарбонатными.

Карбонатные комплексы	CuCO_3^0	$\text{Cu}(\text{CO}_3)_2^{2-}$	ZnCO_3^0	$\text{Zn}(\text{CO}_3)_2^{2-}$
$\text{lg}K_{\text{уст}}$	6,5	10	5,5	7

Продолжение

Карбонатные комплексы	PbCO_3^0	$\text{Pb}(\text{CO}_3)_2^{2-}$	NiCO_3^0	$\text{Ni}(\text{CO}_3)_2^{2-}$
$\text{lg}K_{\text{уст}}$	6	8	3	5

Следует, однако, помнить, что доля концентрации CO_3^{2-} , участвующая в комплексообразовании с рудными элементами, есть разность между полным содержанием CO_3^{2-} и долей (часто 30-70%), формирующей комплексы с главными катионами подземных вод (чаще всего это MgCO_3^0 , CaCO_3^0).

Таблица 75

Карбонатные и гидрокарбонатные комплексы металлов в водах месторождений с различной карбонатностью обстановки и их расчетная доля (в скобках, %)

Тип месторождений	Цинк	Свинец	Медь	Железо (II)
Гидротермальные, редкометалльные кварцевые парагенезиса и пегматитовые	$\text{ZnHCO}_3^{\ddagger}$ (10-20); ZnCO_3^0 (0,5-2)	$\text{PbHCO}_3^{\ddagger}$ (5-10) PbCO_3^0 (0,5-2)	CuCO_3^0 (10-50) $\text{CuHCO}_3^{\ddagger}$ (20-30) $\text{Cu}(\text{HCO}_3)_2^0$ (2-3)	$\text{FeHCO}_3^{\ddagger}$ (15-20) FeCO_3^0 (1-4)
Гидротермальные карбонатного парагенезиса и карбонатитовые	ZnCO_3^0 (15-30) $\text{ZnHCO}_3^{\ddagger}$ (10-20) $\text{Zn}(\text{CO}_3)_2^{2-}$ (0,5-2)	PbCO_3^0 (5-10) $\text{PbHCO}_3^{\ddagger}$ (2,5-5) $\text{Pb}(\text{CO}_3)_2^{2-}$ (0,1-0,3)	$\text{Cu}(\text{CO}_3)_2^{2-}$ (50-80) CuCO_3^0 (20-30) $\text{CuHCO}_3^{\ddagger}$ (< 0,1)	FeCO_3^0 (40-60) $\text{Fe}(\text{CO}_3)_2^{2-}$ (5-15) $\text{FeHCO}_3^{\ddagger}$ (5-10)
Позднемагматические в щелочных породах	$\text{Zn}(\text{CO}_3)_2^{2-}$ (30-90) ZnCO_3^0 (0-45) $\text{ZnHCO}_3^{\ddagger}$ (0,2-8)	$\text{Pb}(\text{CO}_3)_2^{2-}$ (0,5-15) PbCO_3^0 (2-6) $\text{PbHCO}_3^{\ddagger}$ (0-0,3)	$\text{Cu}(\text{CO}_3)_2^{2-}$ (88-100) CuCO_3^0 (0,2-10)	$\text{Fe}(\text{CO}_3)_2^{2-}$ (35-95) FeCO_3^0 (5-50) $\text{FeHCO}_3^{\ddagger}$ (0,5-1)
Колчеданные	$\text{ZnHCO}_3^{\ddagger}(0)$ $\text{ZnCO}_3^0(0)$	$\text{PbHCO}_3^{\ddagger}(0)$ $\text{PbCO}_3^0(0)$	$\text{CuHCO}_3^{\ddagger}(0)$ $\text{CuCO}_3^0(0)$	$\text{FeHCO}_3^{\ddagger}(0)$ $\text{FeCO}_3^0(0)$

Примечание. Увеличение карбонатности месторождений - сверху - вниз.

Результаты выщелачивания карбонатно-натриевыми растворами лопарита и пирохлора (по С.Р. Крайнову)

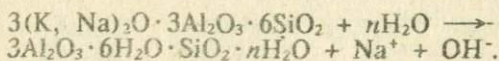
Содержание CO_3^{2-} в растворе, мг/л	Концентрация ниобия в растворе (в мкг/л), определенные		Содержание ниобия, связанного в карбонатные комплексы, %
	без разрушения комплексов	с разрушением комплексов	
<i>Лопарит</i>			
100	45	80	44
146	70	85	18
446	70	85	18
946	18	85-90	80
<i>Пирохлор</i>			
10	4	20	80
100	4	40	90
200	52	80	35
300	89	400	78

Наиболее интенсивно, однако, карбонатные комплексы формируются литофильными элементами; такими как редкие земли, ниобий, титан, уран, торий. С.Р. Крайнов, изучая миграцию редких земель, титана, ниобия и других редких элементов, экспериментально показал, что в результате карбонатного комплексобразования с увеличением в растворе ионов CO_3^{2-} происходит пропорциональное увеличение концентраций редких элементов при выщелачивании обогащенных ими пород (табл. 76).

Таким образом, карбонатные среды способствуют увеличению в водах широкого спектра элементов с различными геохимическими свойствами, особенно литофильных элементов (титан, редкоземельные элементы, ниобий и др.) и меди не только за счет повышенных, но и кларковых концентраций.

Щелочные среды

В основе формирования щелочных сред, где в качестве лиганда выступает ион OH^- , лежит гидролиз породообразующих минералов. Например, разложение нефелина приводит к обогащению вод OH^- по схеме:



К более слабым средам такого рода приводит гидролиз кальцита $\text{CaCO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Ca}^{2+} + 2\text{OH}^- + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

Константы устойчивости гидроксокомплексов элементов
(округление до полупорядка)

Элемент	Лиганд			
	OH^-	$(\text{OH})_2^-$	$(\text{OH})_3^-$	$(\text{OH})_4^-$
Кальций	1,5	0,01	-	-
Магний	2,5	0,01	-	-
Марганец	3,0	6,5	-	-
Кадмий	4,0	7,5	10,5	12,0
Кобальт	4,5	8,5	-	-
Железо (II)	4,5	9,0	-	-
Никель	5,0	10,0	-	-
Цинк	5,5	10,5	-	-
Свинец	6,5	11,0	14,0	-
Медь	6,5	13,5	-	-
Бериллий	8,5	14,5	19,0	-
Алюминий	9,0	18,0	26,0	33,0
Железо (III)	12,0	22,0	30,5	34,5

Гидроксид-ион - очень сильный лиганд, а гидроксокомплексы элементов чрезвычайно широко распространены в щелочных водных средах, особенно среди литофильных элементов-гидролизатов. Анализ констант устойчивости показывает большую прочность гидроксокомплексов литофильных элементов по сравнению с халькофильными (табл. 77).

Однако значительную конкуренцию OH^- -лиганду составляют карбонатные ионы, поскольку с увеличением pH карбонатное равновесие смещается в сторону образования CO_3^{2-} -иона, а карбонатные комплексы некоторых элементов часто прочнее их гидроксокомплексов.

Относительно слабощелочные среды образуются в водах карбонатных и карбонатизированных руд и вмещающих пород ($\text{pOH}^- =$

Состояния элементов

Среда	Pb	Zn	Cd	Cu
Слабощелочная (гидролиз карбонатов) pH = 7,5 ÷ 8,5	PbOH^+ ; Pb^{2+}	Zn^{2+} ; ZnOH^+ ; ZnCO_3	Cd^{2+} ; CdOH^+	CuCO_3^0 ; Cu^{2+} ; CuOH^+
Щелочная (гидролиз щелочных пород) pH = 8,5 ÷ 10	$\text{Pb}(\text{OH})_2^0$; PbOH^+	ZnOH^+ ; $\text{Zn}(\text{CO}_3)_2^{2-}$; Zn^{2+}	CdCO_3^0 ; CdOH^+ ; $\text{Cd}(\text{CO}_3)_2^{2-}$	$\text{Cu}(\text{CO}_3)_2^{2-}$

Рассчитанные степени насыщения для гидроксидов
и карбонатов цинка и свинца

Номер пробы	Zn(OH) ₂	ZnCO ₃	Pb(OH) ₂	PbCO ₃	pH
2	$0,8 \cdot 10^{-6}$	$0,2 \cdot 10^{-4}$	$0,9 \cdot 10^{-2}$	$0,1 \cdot 10^{-1}$	7,9
105	$0,1 \cdot 10^{-4}$	$0,3 \cdot 10^{-3}$	0,1	0,1	9

= 5 ÷ 6), а также основных и ультраосновных массивов. В таких водах халькофильные элементы имеют тенденцию формировать (кроме карбонатов металлов) слабо растворимые гидроксиды элементов и покидать раствор в соответствии с их произведениями растворимостей.

Фактически дело обстоит сложнее вследствие образования карбонатов металлов, и выпадение того или иного минерала определяется их конкуренцией.

Расчет степени насыщения (отношения произведения фактических активностей в воде к ПР соединений) для конкретных проб в слабощелочных и щелочных средах дает приближения к выпадению того или иного соединения (табл. 78). Как видим, с увеличением pH растут степени насыщения. При этом контроль над концентрацией элемента сохраняет карбонат металла. Формирование гидроксокомплексов (как и любых других) способствует водной миграции элементов. Это касается, прежде всего, литофильных элементов-гидролизатов, которые сохраняются в растворе при росте pH в результате формирования гидроксокомплексов (табл. 79).

Расчетные с учетом известных констант устойчивости и концентраций различных лигандов в условиях сред слабой щелочности показывают преимущественное образование следующих комплексов (см. табл. 79). Больше всего используют OH-лиганд свинец, кадмий, алюминий, железо (III), редкие земли.

Таблица 79

в щелочных средах

Fe ²⁺	Fe ³⁺	Al	Th	TR
Fe ²⁺ FeCO ₃	Fe(OH) ₃	Al(OH) ₃	Th(OH) _n ⁴⁻ⁿ	TR(OH) _n ³⁻ⁿ
			4-n	4-n
FeCO ₃ Fe ²⁺ FeOH ⁺	FeOH ₃	Al(OH) ₃	Th(CO ₃) _n	Th(CO ₃) _n [TR(CO ₃) _n] ^m ; [TR(CO ₃) _n] ^q (F, OH) _m ^q

Наличие щелочных пород резко поднимает концентрацию OH^- иона, формируя высокощелочные среды. В этих условиях роль лиганда OH^- становится более значительной. Так, для элементов-гидролизатов в процессе интенсивного формирования гидроксокомплексов OH^- часто вытесняет другие лиганды (даже такие сильные как F^-) вследствие своей высокой концентрации в природных растворах, образуя вначале двойные (смешанные) комплексы, переходящие в дальнейшем целиком в прочные гидроксокомплексы, как это известно, например, для Be , Fe , TR и других элементов.

Для халькофильных элементов, как считает А.М. Эленбоген, в сильно щелочных средах следует учитывать миграцию металлов в виде анионов собственных кислот в связи с амфотерными свойствами гидроксидов металлов. По его расчетам, доля этих комплексов тяжелых металлов (Zn , Pb , Cu) в резкощелочных водах может достигать половины всех неорганических комплексов, обеспечивая "щелочной пик" концентраций металлов в щелочных средах. Однако значительная доля этого "пика" может быть обусловлена карбонатными и гидроксокомплексами. Расчетами (см. табл. 79), проведенными без учета формирования смешанных комплексов (из-за отсутствия констант устойчивости), наглядно иллюстрируется конкуренция между карбонатными и гидроксокомплексами, которая для разных элементов склоняется в пользу того или другого лиганда в зависимости от свойств элементов.

Гидрогеохимические среды с высоким содержанием органических веществ

Роль органических веществ (ОВ) в подземных водах оценивается весьма высоко. В работах по органическим веществам подземных вод показано, что доля ОВ в природных растворах достаточно значительна, спектр их чрезвычайно разнообразен, а геохимическая активность весьма высока. Элементорганические комплексы в природных водах известны для большинства элементов Периодической системы. Как показано многочисленными исследованиями, ОВ обладают весьма высокой подвижностью и играют важную роль в миграции элементов в подземных водах.

Основная черта региональных зональностей ОВ подземных вод в зоне гипергенеза - обратная пропорция по отношению к общей минерализации воды - уменьшение концентраций ОВ в водах с севера на юг, а также с глубиной. Для северных и северо-восточных регионов характерны более высокие содержания ОВ в связи с малой разлагаемостью (мало влаги и тепла) [35]; в водах равнинных районов ОВ больше, нежели в водах горных.

Фульво- и гуминовые кислоты составляют значительную часть $C_{\text{орг}}$, а общее количество ОВ соизмеримо с общей минерализацией воды для этой зоны - до 100 мг/л (табл. 80).

Структура органических соединений в ультрапресных водах Севера
(данные Н.Б. Никитиной), мг/л

Место отбора	Нейтральные летучие	Низкомолекулярные летучие	Амины	Фульвокислоты	Гуминовые кислоты	Другие	Общее количество
Источник на склоне	12,3	0,85	0,97	9,5	2,15	4,38	30,6
Вода в углублении	15,78	0,5	0,70	6,4	0,98	6,72	31,08
Почвенно-грунтовая вода	14,13	1,9	0,85	11,6	1,64	11,31	41,43

Главным генератором гумуса является почва. Фульво- (ФК) и гуминовые (ГК) кислоты представляют собой полициклические оксикарбонатные соединения, имеющие в своем составе несколько функциональных групп ОН и СООН, которые относятся к лигандам, способным формировать весьма устойчивые растворимые комплексы с большой группой элементов - Al, Ti, Fe, TR, Zn, Cu и др.

В гидрогеохимических полях рудных месторождений концентрации ОВ - следствие трех факторов: гидрогеологической зональности, наличия растворенного ОВ в рудной массе и формирования сред, стимулирующих накопление ОВ в водах. По поводу первого фактора говорилось выше. Что касается второго фактора, то в настоящее время все большее число исследователей склонно считать, что ОВ играют большую роль в рудообразующих процессах, и указывают на заметные количества ОВ в рудах ряда месторождений. Структура ОВ, переходящего из руд при выветривании последних, совершенно не изучена. Укажем в связи с этим, что на одном из золотосеребряных месторождений (гидротермальное вулканогенного класса) обнаружен водный ореол муравьиной и уксусной кислот.

Что касается третьего фактора, то, по данным различных исследователей, основное количество элементоорганических соединений (60-80%) составляют отрицательно заряженные ионы, что позволяет им накапливаться в щелочных средах. Следовательно, в гидрогеохимических полях месторождений, связанных со щелочными породами, будут накапливаться металлы за счет органического комплексообразования. Экспериментами С.Р. Крайнова и И.В. Батуриной установлено, что значительная часть ниобия и титана в подземных водах Ловозерского массива (рН > 8) связана с ОВ. Результаты экстракций ниобия из вод Ловозерского массива изобутиловым спиртом (экстрагирует гумус) и экстракций ниобия приведены ниже.

Валовые количества				
ниобия, мкг/л	0-10	10-12	20-30	30-200
В экстракте (среднее), мкг/л	2,6	10,4	21,8	44
Связано с ОВ, %	45	57	77	80

Однако ОВ накапливается и в слабокислых растворах северной зоны грунтовых вод, а также в болотных водах: здесь рН-задающей системой является диссоциация органических кислот (рис. 22).

Многими исследователями установлено, что ОВ чрезвычайно активно влияет на миграцию микроэлементов в природных водах. Очевидна значительная устойчивость цитратных комплексов металлов (Be, Co, TR, Nb, Cu, Zn, Pb, имеющих пределы рК соответственно 3,5-7; 3-7; 7-10; 6-9; 4; 5-16; 5-7; 8-13). Т.О. Гончарова отмечает стабилизацию растворенного состояния халькофильных элементов (Ni, Co, Zn и др.) в диапазонах рН, характерных для природных вод (6,5-8,5), в результате образования комплексов с гуминовыми кислотами; наличие подобных же металлоорганических комплексов с элементами Fe, Al, а также Zn, Cu, Cd подтверждается работами К. Богдана; эксперименты Н.Б. Никитиной по электродиализу показали, что для многих микроэлементов вод северо-таежной зоны (Ti, Mn, Ba, Sr, Cr, V, Cu, Ni, Zn, Y, La) коллоиды и высокомолекулярные ОВ составляют от 47 до 97%, причем особенно ярко в этом качестве выступают Ti, V, Y, Mn - элементы, склонные к гидролизу.

Результаты определения меди в водах (мкг/л) приведены ниже.

Номер пробы	1762	1763	1770	1771	1772
Без разрушения органических комплексов	10	7,5	10	5	15
С разрушением органических комплексов	15	17	15	10	20
После экстракции	5	5	3	3	10

Фульвокомплексы железа образуют коллоидные растворы с размером частиц от 0,1 до 0,22 мкм. Значительная доля железа, марганца, редких земель, фтора мигрирует в форме фульват-ионов.

Устойчивость органических комплексов рК металлов, связанных с гумусом, определяется $K_{уст}$ гуминовых и фульвокислот, которые, по данным разных авторов, лежат в пределах $10^{3,5}-10^9$ (табл. 81).

Это означает, что вследствие комплексообразования гидролиз металлов в средах гумусовых кислот будет сдвинут в

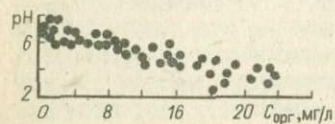


Рис. 22. Зависимость рН от концентрации органических $C_{орг}$ для ультрапресных вод таежной зоны (по Н.Б. Никитиной)

Данные Б.Ф. Мантуры		Данные С.Р. Крайнова, В.М. Швеца	
Комплекс	$pK_{уст}$	Комплекс	$pK_{уст}$
MnFu ⁰	4,17	PbFu ⁰	6,13
CuFu ⁰	4,85	AlFu ⁺	6,45
ZnFu ⁰	4,83	CuFu ⁺	3,69
MnHum ⁺	4,58	NiFu ⁺	4,1
ZHum ⁺	5,19		
CuHum ⁺	9,22		

Примечание. FeFu⁰, по данным Г.М. Варшал, составляет 4,67.

Таблица 82

Структура органических веществ в почвенных водах и доли металлов, связанных с ними (по В.С. Аржановой)

Молекулярная масса выделенных фракций ФК, нм	Доля фракции от общего количества органических веществ вод, %	Доля металлов, связанных с данной фракцией, %					
		Fe	Mn	Zn	Cu	Pb	Cd
>5000	33	20-30	8-16	20-30	<50	20	8-16
1000-500	18-28	30	34-47	30	30	30	<50
500-180	33-36	20-30	27-37	20-30	13-18	<18	20-30

щелочную сторону. Расчеты подтверждают, что в северных и восточных районах значительная часть тяжелых металлов будет находиться в составе растворенных органических комплексов.

В.С. Аржанова, изучавшая молекулярную структуру ФК и связь их с металлами в лизиметрических водах, отмечает, что ФК полидисперсны и представлены фракцией с молекулярной массой от первых сотен и до десятков тысяч нанометров.

Методами гель-фильтрации в почвенных водах В.С. Аржановой показано наличие трех групп фракций органических веществ, преимущественно ФК. Наибольший удельный вес составляют низкомолекулярные фракции с молекулярной массой 180-500 (более 1/3) и более 5000 нм ($\approx 1/3$), меньшая часть (18-28%) приходится на фракцию 500-1000 нм. Однако именно с ней связано наибольшее количество тяжелых металлов (табл. 82). Экспериментальный ряд связи изученных элементов с органическим веществом выглядит следующим образом.

Элемент	Cd > Cu > Zn > Mn > Fe > Pb
Доля, связанная с органикой, %	90 82 79 76 70 63

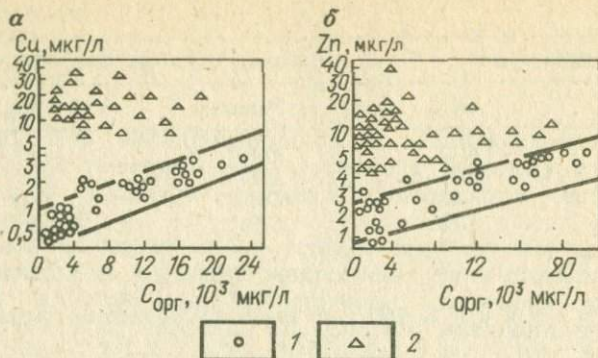


Рис. 23. Зависимость концентраций Cu (а) и Zn (б) от $C_{\text{орг}}$:
 1 - воды безрудных участков; 2 - воды железорудных месторождений сульфидной минерализации и золоторудных месторождений (по Н.Б. Никитиной)

Приведенные результаты исследований разных авторов без сомнения свидетельствуют о широком распространении фульватных и гуматных комплексов металлов в природных водах. Этот вывод в большей степени касается процессов формирования химического состава фоновых вод и, таким образом, в фоновых водах фульватные и гуматные (в меньшей степени) комплексы играют значительную роль в формировании форм миграции рудных элементов. Особенно это касается северных и восточных районов.

Говоря об участии металлоорганических комплексов в гидрогеохимических полях, хотелось бы обратить внимание на следующую закономерность. В областях со значительным содержанием ОВ в водах (северных и восточных тундровых и таежных) вне гидрогеохимических полей значительная доля рудных элементов мигрирует в органических комплексах, о чем говорят факты прямой зависимости пар металл - ОВ. Например, для пар $\text{Cu} - C_{\text{орг}}$ и $\text{Zn} - C_{\text{орг}} K_{\text{корр}}$ равны соответственно 0,9 и 0,82 для вод Алданского нагорья (по Н.Б. Никитиной).

В пределах же рудных полей при резком возрастании концентраций металлов в водах часть их связывается в органические комплексы, а другая - мигрирует в состоянии неорганических. Другими словами, в пределах гидрогеохимических полей рудных месторождений происходит трансформация состояний элементов. В результате этого нарушается корреляция пары металл - ОВ по отношению к фоновым водам (рис. 23).

Заключая этот раздел, можно сказать, что условия миграции элементов в гидрогеохимических полях рудных месторождений определяются значительным количеством координат, поскольку кроме Eh (электрохимические условия) и pH (кислотно-щелочные условия) большое влияние оказывает концентрация лигандов,

Отличительные особенности гидрогеохимических полей эндогенных рудных месторождений

Тип месторождений по классификации В.И. Смирнова	Комплексы компонентов в аномальных концентрациях					Гидрогеохимическая обстановка	Неорганические состояния рудных элементов в водах
	Сквозные элементы в ГХП оруденения любого типа	Элементы, подчеркивающие специфику месторождения определенного минерального типа	Сквозные элементы-гидролизаты в ГХП магматических комплексов пород, с которыми связано оруденение	Элементы в ГХП, подчеркивающие специфику магматического комплекса, с которыми связано оруденение	Макрокомпоненты в ГХП рудных месторождений		
Магматические ликвационные сульфидные медно-никелевые	Zn, Cu, As, $\sum H$	Co, Ni, Fe	Ti, Al, V, Ga	Cr	Mg, SO_4^{2-} [HCO ₃] CO ₂ _{св}	Кислые воды. Eh=500-700 pH=1,5÷4,0.	ZnSO ₄ ⁰ ; Zn(SO ₄) ₂ ²⁻ ; CuSO ₄ ⁰ ; Cu(SO ₄) ₂ ²⁻ ; H ₃ AsO ₄ ⁰ ; PbSO ₄ ⁰ ; Pb(SO ₄) ₂ ²⁻ ;
Колчеданные и телермальные с массивными дисульфидами	Zn, Cu, As, $\sum H$	Fe	Пространственно-разоб- щенные с ГХП месторожде- ния	-	SO ₄ ²⁻ [HCO ₃] CO ₂ _{св}	Основные адденды: SO ₄ ²⁻	AgSO ₄ ⁰ ; AgCl ⁰ ; CoSO ₄ ⁰ ; Co(SO ₄) ₂ ²⁻ ; NiSO ₄ ⁰ ; Ni(SO ₄) ₂ ²⁻
Гидротермальные плутоногенного класса сульфидного парагенезиса полиметаллические ураново-полиметаллические урановые пятиэлементной формации касситерит-сульфидные	Zn, Cu, As, $\sum H$	Cd, Ag, Pb U, Ag, Pb, Mo U, Mo, Co Sn, Be	Пространственно-разоб- щенные с ГХП месторожде- ния	-	SO ₄ ²⁻ [HCO ₃] CO ₂ _{св}	Кислые воды. Eh=400-600; pH=4,0÷6,5 Основные адденды: F ⁻ , SO ₄ ²⁻	Zn ²⁺ ; ZnSO ₄ ⁰ ; Cu ²⁺ ; CuSO ₄ ⁰ ; H ₂ AsO ₄ ⁰ ; H ₃ AsO ₄ ⁰ ; Pb ₂₊ ; PbSO ₄ ⁰ ; AgCl ₂ ⁰ ; AgSO ₄ ⁰ ; AgCl ⁰ ; Sn ⁴⁺ ; SnO ₂ ²⁻ ; SnF ⁴⁻ⁿ⁻ ; H ₂ MoO ₄ ; HMoO ₄ ⁰ ; H ₂ WO ₄ ; HWO ₄ ⁰ ;

Тип месторождений по классификации В.И. Смирнова	Комплексы компонентов в аномальных концентрациях				Гидрогеохимическая обстановка	Неорганические состояния рудных элементов в водах
	Сквозные элементы в ГХП орудения любого типа	Элементы, подчеркивающие специфику месторождения определенного минерального типа	Сквозные элементы-гидролизаты в ГХП магматических комплексов пород, с которыми связано орудение	Элементы в ГХП, подчеркивающие специфику магматического комплекса, с которыми связано орудение		
Гидротермальные вулканогенного класса золотосеребряные близповерхностного типа полиметаллические золотосеребряные алунитовые	$\sum H$ Zn, Cu, As	Au, Ag, K	Al, Ti, V, Ga	Y, Yb, Be	SO ₄ [HCO ₃] CO ₂ _{св}	Co ³⁺ ; Co(SO ₄) _n ²⁻²ⁿ
Гидротермальные телетермального класса полиметаллические антимонитовые и киноварные реальгар-аурипигментные	$\sum H$ Zn, Cu, As,	Al Ag, Cd, Pb Sb, Hg Sb	-	-	SO ₄ ²⁻ [HCO ₃] CO ₂ _{св}	
Скарновые железо-кобальтовые медные вольфрамовые полиметаллические золотые	$\sum H$ Zn, Cu, As	Fe, Co, Mn W, Mo As, Pb Au	В пределах ближних скарнов Ti, Al, V, Ga	-	SO ₄ [HCO ₃] CO ₂ _{св}	
оловянные борные		Sn B				
Гидротермальные плутоногенного класса кварцевого парагенезиса	$\sum H$ Zn, Cu, As	Au, Ag Sn, Mo, F, Be Mo, F, Be	Ti, Al, V Ga	Y, Yb, Zr	SO ₄ ²⁻	Нейтральные; Eh=200-400; pH=6,5÷7,3. Основные адденды: F ⁻ , SO ₄ ²⁻ , OH ⁻ ,
золотые кварц-касситеритовые кварц-молибденовые кварц-шеелитовые кварц-халькопиритовые кварц-висмутитовые кварц-уранинитовые		W, Au, Mo Mo				Zn ²⁺ , Zn(OH) _n ²⁻ⁿ , ZnHCO ₃ ⁺ ; ZnSO ₄ ⁺ ; Cu ⁺ ; Cu ²⁺ ; CuHCO ₃ ⁺ ; CuSO ₄ ⁺ ; Cu(OH) _n ²⁻ⁿ , H ₃ AsOH ₃ ⁺ ; H ₂ AsO ₄ ⁺ ; HAsO ₄ ²⁻ ; H ₂ AsO ₃ ⁺ ; Sn(OH) _n ⁴⁻ⁿ ; Sn(F,OH) _n ⁴⁻ⁿ ; UO ₂ ²⁺ ; UO ₂ (CO ₃) ₂ ²⁻ ; Nb(OH) ₃ ²⁻ⁿ ; NbOF _n ³⁻ⁿ ; Rb ⁺ ; Be(F,OH) _n ²⁻ⁿ ;
Альбит-грейзеновые ниобиевые литиевые	$\sum H$ Zn, Cu, As,	Nb Li, Rb, Be	Ti, Al, V, Ga	-	Na	BeHCO ₃ ⁺ ; HMnO ₄ ⁺ ; MoO ₄ ²⁻ ; WO ₄ ²⁻
Грейзеновые касситеритовые вольфрамитовые бериллиевые	$\sum H$ Zn, Cu, As,	Sn, Mo, Be, F W, Mo, Be, F Mo, Be, F	Ti, Al, V, Ga	Zr, Y, Yb, La	Na, SO ₄ ²⁻	
Магматические раннемагматические хромиты	$\sum H$ Cu, Zn, As	Cr, Ni, Mn, Co, Fe Ti, Fe, Cr, V Ni, Cr	Ti Al, V, Ga	-	Mg	
титано-магнетитовые алмазы						
Пегматитовые метасоматически замещенные бериллиевые редких щелочей драгоценных камней	$\sum H$ Zn, Cu, As	Be, F Li, Pb, Cs Be	Ti, Al, V, Ga	-	Na, K	

Тип месторождений по классификации В.И. Смирнова	Комплексы компонентов в аномальных концентрациях					Гидрогеохимическая обстановка	Неорганические состояния рудных элементов в водах
	Сквозные элементы в ГХП орудения любого типа	Элементы, подчеркивающие специфику месторождения определенного минерального типа	Сквозные элементы-гидролизаты в ГХП магматических комплексов пород, с которыми связано орудение	Элементы в ГХП, подчеркивающие специфику магматического комплекса, с которыми связано орудение	Макрокомпоненты в ГХП рудных месторождений		
Гидротермальные плутонического класса карбонатного парагенезиса сидеритовые родохрозит-родонитовые	$\sum H$ Zn, Cu, As,	Fe, Mn Mn	Пространственная разобщенность с ГХП месторождения	-	Ga	Слабощелочные воды; Eh=100-300; pH=7,2÷8,0 Основные анионы: CO_3^{2-} , HCO_3^- , F^-	Zn^{2+} , $ZnCO_3^0$, $ZnHCO_3^+$, $Zn(OH)_n^{2-n}$, Cu^+ , Cu^{2+} , $CuHCO_3^+$, $CuCO_3^0$, $Cu(OH)_n^{2-n}$, $HAsO_4^{3-}$, $H_2AsO_4^-$, $Sn(OH)_n^{4-n}$, $Sn(F,OH)_n^{2-n}$, WO_4^{2-}
Карбонатитовые редкоземельно-	Zn, Cu, As	Y, Yb, Ce,	Ti, Al, V, Ga	-	Ca		$NbO(OH)_n^{3-n}$
редкометалльные	$\sum H$	La					$NbOF_n^{3-n}$, $NbO(F,OH)_n^{3-n}$, Cs^+ ; Rb^+ ; Li^+
Магматические позднемагматические апатитовые редких земель	$\sum H$ Zn, Cu, As,	Y, Yb, Ce, La	Ti, Al, V, Ga	Zr, Be	Na, K, CO_3^{2-}	Щелочные воды: Eh=0-200; pH=7,8÷12. Основные анионы: CO_3^{2-} , Cl^- ; F^- ; OH^-	$ZnOH_2^+$, $HZnO_2^-$, $ZnCO_3^0$, $Zn(OH)_n^{2-n}$, CuO_2^+ , $HCuO_2^-$, $Cu(CO_3)_n^{2-n}$, $Cu(OH)_n^{2-n}$, Ba^{2+} , $BaCO_3^0$, $BaHCO_3^+$, $(CO_3)_n^m$, $(OH)_n^m$, F_n^m , $(F,OH)_n^m$, $(F, CO_3)_n^m$

Примечания: 1. $[HCO_3^-]$ - отрицательные аномалии. 2. Выделены шрифтом - слабопроявленные, иногда отсутствующие элементы. 3. $\sum H$ - суммарная аномалия халькофильных элементов, определяемых из одной пробы спектральным анализом (Zn, Cu, Pb, Ag, Co, Ni, Cd, Bi, Mo).

определяющих формирование комплексных соединений элементов. В пределах гидрогеохимического поля может быть несколько видов лигандов. Это особенно характерно для щелочных сред, когда комплексообразование ярко выражено. Идет конкуренция между лигандами, образуются прочные гетерогенные комплексы, увеличивающие миграционные возможности элементов-комплексообразователей.

Именно создание в водах рудного объекта специфических условий миграции элементов и создает широкий спектр их состояний, среди которых можно выделить формы, характерные для многих или нескольких типов рудных объектов и специфические состояния, характерные для конкретного типа. Группы типов месторождений, отличающиеся по условиям миграции элементов, приведены в табл. 83.

ВЫВОДЫ СРАВНИТЕЛЬНОГО АНАЛИЗА ГИДРОГЕОХИМИЧЕСКИХ ПОЛЕЙ ПРИРОДНЫХ ОБЪЕКТОВ

На основе сравнительного анализа гидрогеохимических полей рудных месторождений необходимо сделать ряд главных выводов, которые могут лечь в основу формирования методики гидрогеохимических исследований в прикладных целях.

Гидрогеохимические поля рудных эндогенных месторождений, как правило, образованы широким комплексом химических элементов. Это связано с тем, что каждое месторождение само по себе - явление ярко аномальное. Нас же конкретно интересует полиэлементность перераспределения элементов в рудных полях и, следовательно, полиэлементность гидрогеохимических полей рудных месторождений, что имеет важное теоретическое и практическое значение для гидрогеохимического метода поисков или других задач.

Прежде всего, обратим внимание на явление повторяемости аномальных концентраций элементов в гидрогеохимических полях (табл. 84):

1) для широких групп различных классов месторождений, вплоть до большинства этих классов; это касается таких элементов, как цинк, медь, мышьяк, сера (сульфатный ион);

2) для более узких генетически родственных классов месторождений; F, Li, Mo, Be - и других - для многих редкометальных месторождений; комплекс Ti, Al, Ga, V, Zr - для месторождений, непосредственно связанных с магматическими комплексами;

3) для конкретных минералогических типов: Au - для золоторудных, Au, K - золотосеребряных близповерхностного типа, Cd, Ag - полиметаллических, W - вольфрамовых, Cs - поллуцитовых, Sb, Hg - сурьмяно-ртутных, U, Ra - радиоактивных и т.д.

Из сравнения гидрогеохимических полей месторождений раз-

Диаграмма распределений аномальных концентраций компонентов в гидрогеохимических полях эндогенных месторождений

Группы элементов в гидрогеохимических полях классов месторождений	Классы месторождений	Примеры минеральных типов	Специфические компоненты гидрогеохимических полей
ΣSid рН, CO ₂ , Fe, HCO ₃ ,	Гидротермальные плутоногенные сульфидного парагенезиса	Полиметаллические (галенит-сфалеритовые)	Cd, Ag
ΣL Zn, Cu, As, ΣH	Скарновые Колчеданные Магматические ликвационные	Датолитовые Медно-колчеданные Медно-никелевые	B Eh Co
Li, Mo, Be	Гидротермально-вулканогенные Позднемагматические	Золотосеребряные Ниобиевые	Au, K Nb
F	Гидротермальные плутоногенные кварцевого парагенезиса	Кварц-висмутиновые	Bi
	Грейзеновые Пегматитовые	Вольфрамитовые Поллуцитовые	W Cs
рН, HCO ₃	Гидротермальные плутоногенные карбонатного парагенезиса Карбонатитовые	Железо-марганцевые Редкоземельные	- Ce

Примечание. ΣH , ΣL , ΣSid - суммы халько-, лито- и сидерофильных элементов, определяемые полуколичественным анализом концентратов из вод.

личных типов следует также, что аномальные концентрации определенного элемента изменяются в зависимости от класса (или подкласса) эндогенного оруденения. Например, концентрации элементов Zn, Cu, Pb, As отчетливо увеличиваются в ряду: плутоногенные кварцевого парагенезиса-грейзеновые-вулканогенные - скарновые-плутоногенные сульфидного парагенезиса-ликвационные - колчеданные, что связано с возрастанием количества сульфидных минералов (прежде всего цинка и меди), а также с увеличением окислительно-восстановительного потенциала, в основном связанного с окислением дисульфидов железа и меди, также возрастающих в этом ряду.

В ряду месторождений: пегматитовые-позднемагматические - гидротермальные вулканогенные - гидротермальные плутоногенные кварцевого парагенезиса - грейзеновые явно возрастают концентрации бериллия, что связано с увеличением не только

количества бериллия в рудах и гидротермалитах, но также и фтора, с которым бериллий образует устойчивые комплексные соединения.

Концентрации олова увеличиваются в ряду: сульфидно-касситеритовые - кварц-касситеритовые - грейзеновые (в случае наличия касситерита в последних) месторождения не только в связи с ростом процента олова в рудах (в грейзенах чаще меньше Sn, нежели в первых двух формациях), но опять-таки в связи с увеличением концентраций фтора в рудах (и, следовательно, в водах), с которыми олово, как и бериллий, образует устойчивые комплексы.

Это касается также никеля и кобальта, концентрации которых в гидрогеохимических полях уменьшаются в ряду: ликвидационные - колчеданные-плутоногенные сульфидного парагенезиса-редкометалльные грейзеновые и плутоногенные кварцевые парагенезиса. Примеры можно было бы продолжить.

Таким образом, содержание элемента в гидрогеохимическом поле рудного месторождения может характеризовать группу генетически родственных месторождений или отдельный их тип (при прочих одинаковых условиях).

Широкое гидрогеохимическое опробование различных литологических комплексов, в том числе метасоматически измененных гидротермальными процессами, а также рудных месторождений самых различных типов, и проведенные корреляционный и факторный анализы данных опробования показали, что в гидрогеохимических полях происходят фракционирование элементов и формирование их парагенетических групп. Развитие парагенетических групп соответствует природе процесса перераспределения элементов в породах, вещественному составу выветривающихся разностей пород и руд, свойствам элементов, определяющим их миграционные возможности в зоне гипергенеза.

В наиболее общем геохимическом смысле это формирование элементов по группам происходит в соответствии со свойствами элементов, изменяющимися в соответствии с Периодической системой. Действительно, мы всегда наблюдаем разделение элементов по коррелирующим концентрациям в гидрогеохимическом поле, прежде всего, на две значительные группы: группу элементов, имеющих склонность к кислородным соединениям (литофильные элементы), и группу элементов, склонных к образованию соединений с серой (халькофильные элементы). Эти группы элементов функционально различаются типами связи своих соединений: для литофильных характерны ионные связи, для халькофильных - доноро-акцепторные связи. Основное повторяющееся ядро и той, и другой группы ("универсальные" подгруппы) составляют элементы, наиболее близкие по своим свойствам и со значительными содержаниями в породах и рудах. Так, ядро группы литофильных элементов составляет наиболее тесная по своим свойствам ассоциация элементов-гидролизатов (Al, Ti, Ga, V, Zr). Ядро группы халькофильных элементов со-

стоит из наиболее ярко выраженных халькофильных элементов - цинка, меди, железа, серы (сульфатного иона).

Специфическое течение процесса рудообразования отражается на элементном составе парагенетических групп в гидрогеохимическом поле. Так, в случае кислой магмы в процессе рудообразования к группе литофильных элементов добавляются Ве, Sn, F, Y, Yb, а к группе халькофильных - молибден. В случае тесной связи рудообразования с основной и ультраосновной магмами в гидрогеохимическом поле появляются сидерофильные элементы. При этом Cr, Mn чаще коррелируют с элементами, составляющими ядро группы литофильных элементов, а Co, Ni включаются в группу элементов халькофилов. При наличии щелочных магм в группе литофильных ярко проявляются редкоземельные элементы и ниобий. Гидротермальный рудный процесс сульфидного парагенезиса приводит к добавлению в группу халькофильных элементов свинца и серебра.

Формирование парагенетических групп усложняется в результате совмещения в пространстве различных стадий рудного процесса, наложенных принципиально новых генетических процессов рудообразования на "старое" оруденение и т.д.

Перечисленные закономерности есть наиболее общее отражение процессов рудообразования в гидрогеохимическом поле. Фактическое разделение элементов в гидрогеохимическом поле конкретного месторождения зависит от многих наложенных процессов в зоне гипергенеза. Так, из ядра группы халькофильных элементов может выпасть железо вследствие интенсивного выпадения гидроксидов Fe(III) в окислительной обстановке: проявление серы (сульфатный ион) затушевывается в результате накопления SO_4^{2-} в аридной зоне, а для высокотемпературного гидротермального оруденения кварцевого парагенезиса, грейзенов или пегматитов с сульфидной вкрапленностью - часто не проявляется из-за низкой чувствительности анализа на сульфат-ион.

По этой же причине в гидрогеохимическом поле часто не проявляется Ag. Свинец в зоне окисления связывается в труднорастворимые англезит, а далее в плюмбоярозит. Наоборот, мышьяк, не являясь таким ярко выраженным халькофильным элементом, как медь и цинк, проявляется в группе халькофильных чаще свинца и серебра вследствие более значительных миграционных возможностей в гипергенной зоне.

Тем не менее разделение элементов на парагенетические группы в гидрогеохимическом поле - установленный факт, и выявление таковых имеет важное теоретическое и методическое значение.

Для гидрогеохимических полей эндогенного оруденения как такового прежде всего проявлена группа халькофильных элементов (чаще других Zn, Cu, As и сульфат-ион, реже Pb, Ag, Co, Ni). Группа в разных сочетаниях коррелирующихся меж-

ду собой концентраций элементов является практически с к в о з н о й для гидрогеохимических полей любого типа эндогенного оруденения. Причины этого достаточно ясны: во-первых, сульфидообразование (убогое или обильное), являясь средне- для одних и низкотемпературным для образования других сульфидных минералов, большей частью проявляется в рудообразовании; во-вторых, сульфиды неустойчивы в зоне проникновения свободного кислорода, преобразуясь в относительно хорошо растворимые сульфатные при стандартных P и T , а затем (на карбонатных стадиях зоны окисления) - в растворимые (по сравнению с сульфидами) карбонатные минералы.

Разумеется, в зависимости от количества сульфидов в рудах, т.е. от типа месторождения, контрастность проявления этой группы будет разной в гидрогеохимических полях эндогенного оруденения, но, как показала практика, чувствительность анализа вполне достаточна, чтобы выявить ее и проследить корреляционные взаимоотношения отдельных элементов между собой. Как уже говорилось, конкретное ее выражение зависит от типа месторождений. Характерной чертой проявления этой группы халькофильных элементов является, как правило, ее отсутствие (в аномальных концентрациях) в гидрогеохимических полях, литологических комплексов при отсутствии рудного процесса, а в случае присутствия отдельных компонентов этой группы не проявляются тесные корреляционные связи, которые собственно и объединяют элементы в парагенетическую группу.

Парагенетическая группа литофильных элементов присутствует в гидрогеохимическом поле рудных месторождений в том случае, если рудообразование тесно связано с проявлением магматизма (магматические, гидротермальные вулканогенного класса, плутоногенные кварцевого парагенезиса, грейзеновые и др.). Ядро этой группы, по данным корреляционного и факторного анализов, как уже говорилось, составляют Al , Ti , V , Ga , часто Zr . Это ядро для гидрогеохимических полей вполне правомерно считать универсальным для месторождений, тесно связанных с магматическими процессами. На конкретном месторождении в гидрогеохимическом поле с элементами этой группы коррелируют аномальные концентрации элементов, связанные с типом магматического проявления.

Группа литофильных элементов часто формирует собственные гидрогеохимические поля, пространственно не совпадающие с оруденением, и развивается в водах интрузивных тел различного состава (в особенности в апикальных и приконтактовых частях), эффузивных полей, прежде всего связанных с центрами излияний (в особенности с жерловыми фациями), гидротермально измененных пород, где часто ассоциирует со слабо проявленными аномальными концентрациями халькофильных элементов, региональных глубинных разломов.

Пространственные взаимоотношения групп литофильных,

халькофильных и сидерофильных элементов будут различными для конкретных типов оруденения. В общем случае, если месторождение не имеет тесной связи с магматическими комплексами, то группа литофильных элементов в гидрогеохимическом поле выделяется слабо или не выделяется совсем. В случае же тесной связи происходит наложение гидрогеохимических полей литофильных (а в случае основных магм и сидерофильных) элементов на водное рассеяние элементов-халькофилов. В этом случае, несмотря на различие свойств, при наличии тесной пространственной связи в породах в гидрогеохимических полях тесными корреляционными связями не только выделяются парагенетические группы различных по свойствам элементов, но возникают связи между группами. Наиболее характерно это для гидротермальных месторождений вулканогенного класса и скарновых месторождений, где чрезвычайно интенсивны гидротермальные и метасоматические изменения пород и руд.

Как было показано ранее, расчет корреляционных связей для региона, в котором пространственно разобщено оруденение, связанное с интрузивными комплексами, и оруденение, не связанное с ними, выявляет парагенетические группы, не связанные между собой и характерные для рудных полей каждого

Таблица 85

Парагенетические группы элементов в гидрогеохимических полях некоторых конкретных типов рудных месторождений, выделенные с помощью корреляционного анализа

Тип оруденения	Выраженные парагенетические группы с сильными связями	Основные элементы руд
Гидротермальное золоторудное кварцевого подкласса	1. Ti, V, Ga, Ba. 2. Cu, Mn, Ni, Pb	Au
Гидротермальное олововольфрамовое кварцевого подкласса	1. Al, Ti, Ga, Zr, V, Ba, Ni. 2. Sn, Mo, As	Sn, W
Скарново-полиметаллическое	1. Ti, Ga, V, Sn, Ba, Cu, SO ₄ ²⁻ , Mn. 2. Zn, Pb 3. Co, Ni	Zn, Pb
Позднемагматическое, ниобиевое	1. Al, Ti, Sn, Mg, Zn, Cr. 2. Na, Ca	Nb
Гидротермальное оловорудное, сульфидного подкласса	1. Zn, Pb, Cu, S, Mn. 2. Ni, Cr	Sn
Гидротермальное золотосеребряное вулканогенного класса, связанное с субвулканом андезитов	1. Ti, Ga, V, Cu, Cr, Ni, Co. 2. Au, K	Au, Ag
Гидротермальное золотосеребряное, вулканогенного класса, связанное с субвулканом липаритов	1. Al, Ti, Si, Be, Ga, V. 2. Fe, Mn, Zn, SO ₄ ²⁻	Au, Ag

типа. В случае же близких генетических связей между месторождениями и магматическими очагами, не разобщенных пространственно, как для плутоногенных месторождений сульфидного парагенезиса (расчет проведен для рудного района с сульфидно-касситеритовым оруденением) выделяющиеся тесными связями парагенетические группы литофильных и халькофильных элементов проявляют также связи и между собой. Олово как главный рудный элемент, да к тому же проявляющий как парамагнитные, так и диамагнитные свойства, связан с той и другой группами.

Формирование парагенетических групп на конкретных месторождениях показано в табл. 85.

Кроме подтверждения о формировании в гидрогеохимическом поле парагенетических групп литофильных, халькофильных и сидерофильных элементов и связей между ними в зависимости от типа оруденения проявляется еще одна закономерность: часто элементы, наиболее интенсивно концентрирующиеся в рудах (т.е. промышленно интересные элементы), не участвуют в формировании парагенетических групп или образуют свою собственную группу. Это нарушение корреляционных связей непосредственно на рудном поле между Al и Be (на бериллиевом месторождении) и между Al и Sn (на оловорудном месторождении) впервые подмечено В.З. Рубейкиным, а затем нарушение связей между рудными и ураном использовано для интерпретации гидрогеохимических данных при поисках радиоактивных руд.

Совершенно очевидно, что корреляционную связь нарушает несоответствие распределения рудного и других элементов между рудами и вмещающими (интенсивно измененными) породами, что отражается в гидрогеохимическом поле.

Однако некоторыми исследователями показано, что с приближением к рудам в гидрогеохимическом поле отдельно выделяется парагенетическая группа элементов, наиболее концентрирующихся в рудах. Это как бы наследуемый гидрогеохимическим полем парагенезис рудоотложения. Так, полученная корреляционная матрица по всему гидрогеохимическому полю скарнового полиметаллического месторождения (включая "дальние" и "ближние" скарны - полная выборка аномальных проб) позволяет выделить две группы элементов, тесно связанных между собой, - Zn, SO_4^{2-} , Cr и Ti, V, Ga, Ba, Be, Pb, Mn ($K_{корр}$ от 0,5 до 0,8 при значимом - 0,2), к которым присоединяются менее тесными связями ($K_{корр}$ от 0,3 до 0,5) сидерофильные элементы Co и Ni. Отметим участие в группах сидерофильных элементов, видимо, активно участвующих в рудном процессе.

Ограничение выборки гидрогеохимическими пробами, отобранными в пределах рудных тел, скарнов и в непосредственной близости от них, дает возможность выделить три парагенетические группы элементов, связанных тесными корреляционными

связями: широкую группу литофильных элементов, связанных, по-видимому, с выветриванием метасоматитов и гидротермально измененных пород - Ti, V, Ga, Sn, Mn (менее тесно связаны Ba, Be), и две группы, связанные почти функциональными связями: Co, Ni и Pb, Zn (последняя с $K_{\text{корр}} > 0,9$).

Весьма сильная связь между Zn и Pb (как известно, различающихся в зоне гипергенеза по своим миграционным возможностям) может быть объяснена только тем, что она отражает парагенетическую связь этих элементов в рудах (точнее в рудообразовании), и разница в свойствах их для зоны гипергенеза "не успела набрать силу" - она проявится далее, и эти два элемента затем ослабят свои связи в гидрогеохимическом поле, разойдясь по разным группам.

Отделение группы Co, Ni на основании этих рассуждений позволяет прогнозировать наличие залегания руды с промышленно интересными концентрациями Co и Ni (в особенности первого), связанных с образованием железокобальтовых скарнов. Следует сказать, что на основе корреляционного анализа большой выборки гидрогеохимических проб по одному из оловорудных районов на Востоке, включающего около 30 месторождений и рудопроявлений олова, был сделан прогноз о возможности проявления бериллиевой минерализации в этом районе, поскольку бериллий присоединился к группе халькофильных, а не литофильных элементов. Впоследствии действительно было обнаружено рудопроявление бериллия (как геологическими маршрутами, так и гидрогеохимическими поисками).

При описании гидрогеохимических полей близповерхностного золотосеребряного оруденения мы отмечали нарастание коэффициента корреляции для золота и калия (хотя это элементы с различными миграционными способностями в зоне гипергенеза). Это нарастание отражало тесный парагенезис этих двух элементов при рудообразовании, связанных с калиевым метасоматозом.

Итак, формирование парагенетических групп в гидрогеохимическом поле с приближением к руде все в большей степени отражает парагенезис элементов при рудообразовании, хотя, разумеется, достаточно искаженно, различными свойствами элементов в водах зоны гипергенеза.

Таким образом:

1) в гидрогеохимическом поле рудного месторождения происходит фракционирование элементов по парагенетическим группам, которые можно выделить с помощью корреляционного или факторного анализа; эти группы в стратегическом смысле отражают общую геохимическую классификацию элементов по свойствам, и основой их являются литофильные, халькофильные и сидерофильные элементы (последние в зависимости от литофильности или халькофильности чаще присоединяются к той или иной группе);

2) парагенетические группы элементов в гидрогеохимическом

поле отражают внутренние свойства элементов, определяющие, с одной стороны, распределение элементов в породах и рудах (и, следовательно, парагенетические группы наследуют это распределение),

с другой - поведение их в водах: недостаточность знаний по распределению некоторых элементов в породах и водах приводит к тому, что некоторые конкретные связи достаточно трудно объяснимы;

3) парагенетические группы элементов в гидрогеохимическом поле зависят от класса месторождения и проявляют своеобразие в зависимости от минерального типа месторождения. В связи с этим при интерпретации гидрогеохимических полей в задачах поисков необходим разбор парагенетических групп как в пределах целого региона, так и локальных проявлений гидрогеохимических аномалий.

Важный вывод, следующий из сравнительного анализа гидрогеохимических полей природных объектов и рудных месторождений, в частности касается понятия зональности, связанной с самыми различными факторами формирования поля. В общем виде это формулируется следующим образом: гидрогеохимические поля рудных месторождений несут черты зональностей, связанные с известными природными зональностями геологического, геохимического и физико-географического характера. Накладываясь и взаимодействуя, процессы формирования различных видов зональностей создают сложную систему влияния на формирование гидрогеохимического поля рудного месторождения.

Отметим главные факторы влияния, связанные с зональностями.

Гидрогеохимическое поле отражает закономерности, связанные с генетическими особенностями месторождений в зависимости от их отношений с магматической деятельностью. Это отношение сказывается прежде всего на элементном составе и концентрации элементов гидрогеохимических полей, которые "реагируют" как на близость интрузии, субвулкана, шва, насыщенного магматическими массами, или центра излияния магмы, с которыми генетически связано месторождение, так и на их состав. Причем в гидрогеохимических полях отражаются как зональности региональных порядков (линейного или центрального характера), так и локальные в пределах одной структуры (с приближением к интрузиву) или даже одного месторождения (ближние и дальние скарны).

Разумеется, такого рода зональности отражаются и на составе парагенетических групп гидрогеохимических полей рудных месторождений: их количество и теснота связей внутри групп возрастают от безрудных пород к низкотемпературным формациям оруденения и далее к высокотемпературным с приближением к магматическим телам.

Главный фактор геохимической зональности - это фактор наличия свободного кислорода. Убывая с глубиной, концент-

рация кислорода формирует вертикальную зональность ОВП, определяющую прямо или опосредованно миграционные возможности многих элементов в подземных водах. Общий результат этой зональности - ухудшение с глубиной подвижности значительной группы элементов (халькофилов, урана и др.) и улучшение миграции лишь ограниченного числа элементов (Fe, Mn).

4. И, наконец, одним из важных выводов сравнительного анализа гидрогеохимических полей является следующий: рассмотрение состояний элементов резко расширяет круг характеристик гидрогеохимического поля, придавая ему новые качественные признаки, значительно углубляя наши знания о миграции химических элементов, масштабно расширяя сам образ гидрогеохимического поля. И теоретическое, и прикладное значение этого фактора огромно, поскольку резко расширяет объем получаемой информации как в поисковом и прогностическом аспектах оценки рудоносности, так и в смежных областях, где рассматриваются проблемы гидроминерального сырья, загрязнения вод, экологии и др.

Разнообразие состояний элементов, несомненно, связано с разнообразием как состава выветривающихся объектов, так и сред, в которых мигрируют элементы. И это разнообразие будет возрастать от вод безрудных массивов к водам измененных пород (метасоматитов), рудам и, наконец, разрабатываемым месторождениям, где человек вовлекает руды в цикл самых разнообразных процессов.

ПРИКЛАДНОЕ ЗНАЧЕНИЕ ГИДРОГЕОХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ И КОНЦЕПЦИЯ РАЦИОНАЛЬНОЙ МЕТОДИКИ РЕШЕНИЯ ПРИКЛАДНЫХ ЗАДАЧ (НА ПРИМЕРЕ ИЗУЧЕНИЯ ГХП РУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ)

Рассмотрение гидрогеохимии эндогенного оруденения позволяет оценить, насколько значительно количество гидрогеохимических данных, получаемых при изучении ГХП рудных месторождений, прежде всего вследствие их многомерности, т.е. рассеяния чрезвычайно широкого комплекса химических элементов, непрерывно трансформирующих свои состояния в зависимости от гидрогеохимической обстановки в пределах рудного поля. Но комплекс компонентов и их концентрации резко возрастают в случае разведочных работ, а тем более разработки месторождения. Однако изменение химического состава вызывает не только рассеяние не тронутых человеком или разрабатываемых месторождений, но также и многие другие при-

чины, в ряду которых прежде всего стоят причины, порождаемые человеческой деятельностью.

Поэтому остановимся вначале на стратегии общего решения комплекса прикладных задач, связанных с изучением химического состава вод, в ряду которых есть и задачи, связанные с исследованием ГХП рудных месторождений - их поиски и охрана среды в горнодобывающих районах.

ГИДРОГЕОХИМИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ И ВЫБОР ОПТИМАЛЬНОГО КОМПЛЕКСА ГИДРОГЕОХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ ПРИ РЕШЕНИИ ЗАДАЧ

Развитие гидросферы как мигрирующей субстанции в значительной степени определяет и взаимосвязь между отдельными таксонами природной среды, и сам механизм взаимодействия между ними с точки зрения энерго- и массообмена. В конечном счете первоочередное значение имеет энерго- и массообмен между живыми организмами и окружающей средой. Именно исходя из главного положения формулируются основные прикладные задачи гидрогеохимических исследований, такие как:

определение качества подземных вод для хозяйственно-питьевого водоснабжения и бальнеологии;

оценка техногенных воздействий на гидросферу, характера и степени загрязнения подземных вод;

состояние вод и почв в результате мелиорации земель;

оценка воды в качестве гидроминерального сырья;

оценка общих перспектив территории на полезные ископаемые;

оценка существующего и возможного физико-химического воздействия подземных вод на горные породы и объекты строительства и другие менее важные и объемные направления.

В связи со значительным расширением круга задач гидрогеохимических исследований большое значение приобретает подход к выбору методов, обеспечивающий рациональный их комплекс на каждом этапе этих исследований. Подобный подход с целью выявления рационального комплекса для решения поставленной задачи определенной стадии исследований может быть реализован, если определен продукт этих исследований, который является общим для любого метода изучения вод. Таким продуктом является информация, которую мы получаем в результате применения любого из методов. В данном случае под информацией понимается (как это и следует из теории информации) не вообще любые сведения о химическом составе вод, но только новые, о которых ничего не было известно до применения используемого метода. Кратко охарактеризуем суть гидрогеохимической информации, отражающей процесс формирования химического состава вод.

Основная задача гидрогеохимических исследований - познание сущности природных систем, а точнее гидрогеохимической сущности этих систем. Это познание осуществляется в процессе получения гидрогеохимической информации. Главный инструмент исследований - анализ химического состава воды.

Что такое гидрогеохимическая информация, каков ее "запас" при исследованиях природных систем? Интуитивно ясно, что если бы химический состав природной воды не изменялся, не существовало бы и гидрогеохимической сущности природных систем, точнее, она была бы единой для всех систем. Однако отражение природных систем в химическом составе воды - установленный факт. Характер отражения природной системы в химическом составе воды и представляет собой информацию о ней. Каков ее запас и как выразить ее количественно?

Пусть водная система занимает пространство Q . Рассмотрим распределение i -го компонента в этом пространстве. Для этого Q удобно разбить на n элементарных объемов q_1, q_2, \dots, q_n , в каждом из которых определена концентрация i -го компонента в воде. Выберем для значений концентраций интервалы, в пределах которых определяемая концентрация будет принадлежать данному интервалу. Если теперь сложить все элементарные объемы, в которых концентрация i -го компонента принадлежит определенному k -му интервалу ($\sum q_k = Q_k$), то можно записать, что вероятность попадания определяемых концентраций в k -й интервал равна Q_k/Q , а энтропия (неопределенность) рассматриваемого распределения i -го компонента для всех рассматриваемых интервалов (m интервалов) будет, как известно,

$$H_i = -\sum_1^m \frac{Q_k}{Q} \log \frac{Q_k}{Q}.$$

Вычисленную энтропию можно трактовать как меру неоднородности (сложности) распределения концентраций i -го компонента в исследуемом пространстве Q . Естественно, что H_i может служить информационной мерой, ибо выражает полное количество информации, которую можно получить, изучив распределение i -го компонента в водах исследуемого пространства Q . Например, система из трех проб воды (гидрокарбонатная, сульфатная и хлоридная), выбираемых наугад, имеет энтропию, равную $-0,333 \log 0,333 - 0,333 \log 0,333 - 0,333 \times \log 0,333 = 0,477$, тогда как система, представляющая собой горную страну, по гидрокарбонатности, сульфатности или хлоридности источников обладает меньшей неопределенностью (более очевидна, менее информативна): априори ясно, что наиболее вероятны гидрокарбонатные источники. Так, если мы зададимся вероятностями соответственно 0,8; 0,1; 0,1, то получим $H(x) = -0,8 \log 0,8 - 0,1 \log 0,1 - 0,1 \log 0,1 = 0,267$. Из

теории информации следует также, что при частичном (неполном) выяснении распределения концентраций компонента количество информации J составит $H_i - H'_i$, где H'_i - остаточная энтропия (неопределенность, невыясненность) распределения концентраций компонента i после частичного изучения системы.

Если изучается распределение в природных водах концентраций p независимых компонентов, то неопределенность такой системы характеризуется объединенной энтропией, которую можно записать как сумму энтропий отдельных подсистем, связанных с распределением каждого из компонентов: $H = H_A + H_B + \dots + H_p$, а в случае, если концентрации компонентов зависимы, $H = H_A + H_{(B/A)} + H_{(C/BA)} + \dots$, где $H_{(B/A)}$, $H_{(C/BA)}$ - условные энтропии распределения концентраций компонентов.

Как мы сказали, H выражает полное количество информации, которое можно получить, изучив распределение концентраций всех p компонентов. Соответственно, при изучении распределения только части компонентов $I = H - H'$, где H' - остаточная энтропия - "недоизученность" исследуемого пространства. Следовательно, общий "запас" информации равен энтропии H распределения концентраций компонентов в при-

родном растворе. При увеличении числа изучаемых компонентов химического состава воды и числа интервалов концентраций для каждого из них H возрастает. Отсюда следует важный вывод: количество информации определяется изменчивостью химического состава вод, изучаемых в определенном пространстве и заданном интервале времени.

Здесь же важно заметить, что поскольку H возрастает с увеличением числа интервалов, то количество информации, которое мы можем получить при исследованиях, возрастает с увеличением детальности нашего изучения, т.е. когда грубые интервалы разбиваются на более мелкие, и оценивается уже распределение концентраций с учетом этого разбиения (более тонкие исследования на основе более чувствительных и точных анализов). Действительно, при двух интервалах с равными вероятностями попадания в каждый информация от сообщения о том, в какой попала определяемая концентрация, равна $1/2 \ln 1/2 = \ln 2$ (1 бит). При n интервалах $I = \ln n$, при возрастании n I возрастает.

Совершенно аналогичные рассуждения, приводящие к тем же выводам, можно привести не относительно пространства, разбиваемого на элементарные объемы, а относительно множества элементарных (единичных) "водных" объектов, придав каждому объекту концентрацию компонента, попадающего в определенный интервал. Например, количество гидрогеохимической информации

Интервалы концентраций (мкг/л), вероятности встречаемости территорий в различных геологических

Район исследований	Цинк		Медь		Олово		Свинец		Титан	
	Интервал	P_i	Интервал	P_i	Интервал	P_i	Интервал	P_i	Интервал	P_i
Олово-лиметаллический (Дальний Восток)	0-следы	0,51	Следы-1	0,63	0	0,82	0	0,78	1-3	0,19
	1-3	0,24	1-3	0,18	Следы-1	0,1	Следы-1	0,13	3-10	0,72
	3-10	0,13	3-10	0,1	1-3	0,03	1-3	0,09	10-30	0,06
	10-30	0,05	10-30	0,09	3-10	0,05			30-100	0,03
	30-100	0,05								
	100	0,02								
Зона Ги-дукушского региона (Дальний Восток)	0-следы	0,83	Следы-1	0,73	0	0,85	0	0,53	1-3	0,05
	1-3	0,11	1-3	0,15	Следы-1	0,1	Следы-1	0,25	3-10	0,23
	3-10	0,06	3-10	0,12	1-3	0,05	1-3	0,11	10-30	0,44
	10-30						3-10	0,11	30-100	0,12
									>100	0,16
Вулкано-генно-осадочная толща	0-следы	0,97	Следы-1	0,88	0	0,97	0	1	1-3	0,12
	1-3	0,03	1-3	0,12	Следы-1	0,03	-	-	3-10	0,78
									10-30	0,1

Таблица 86

интервалов P_i и энтропийные характеристики условий по гидрогеохимическим данным

Бериллий		Литий		Рубидий		Кобальт		Энтропия, бит
Интервал	P_i	Интервал	P_i	Интервал	P_i	Интервал	P_i	
0	0,85	0	-	0	-	0	0,88	7,536
Следы-1	0,13					Следы-1	0,12	
0,1-1	0,02							
0	0,24	< 100	0,85	0-100	0,81	0	0,83	11,368
Следы-0,1	0,40	100-1000	0,07	100-1000	0,08	Следы-1	0,11	
0,1-1	0,13	1000-5000	0,03	1000-3000	0,04	1-3	0,06	
1-3	0,07							
3-10	0,07	5000-10000	0,02	3000	0,07			
10-30	0,08							
30-100	0,01	10000	0,03					
0	0,90	0	-	0	0	0	-	1,897
Следы-0,1	0,1							

или (что то же) мера гидрогеохимической сложности, оцененные в двоичных единицах для восьми наиболее интересных элементов для трех регионов по данным опробования вод монотонной вулканогенно-осадочной толщи (Дальний Восток), оловополиметаллического рудного района (Дальний Восток), района Гиндукишского разлома (Афганистан), перспективного на барий-полиметаллические руды и углекислые минеральные и промышленные воды, составили соответственно 1,897; 7,536 и 11,368 (табл. 86).

Расчеты подтверждают, что количество информации, которое можно получить при исследовании перечисленных элементов (мера гидрогеохимической сложности) выше у третьего региона прежде всего за счет развития углекислых вод, а наиболее низкое, как и следовало ожидать, для монотонной вулканогенно-осадочной толщи.

Если не рассматривать ограничения, налагаемые конкретными задачами, то можно говорить о максимальном количестве информации, которая определяется изменчивостью химического состава воды на данном участке в определенный отрезок времени. Однако получение всей этой информации ограничивается уровнем наших знаний относительно системы природных вод (состояний элементов, их взаимоотношений, протекающих процессов и т.д.). Этот уровень обусловлен также (и прежде всего) уровнем наших аналитических возможностей. Именно в этом смысле уместно говорить о максимальном количестве информации при изучении химического состава воды.

Количество информации и ее распределение зависят от цели работ. В приведенном примере, если бы узкой целью работ был бы поиск углекислых вод, другая информация нам бы просто не понадобилась.

Таким образом, в максимально возможном количестве информации заложены наши возможности гидрогеохимического изучения тех геологических объектов, которые получают отражение в химическом составе воды, другими словами, им определяется весь перечень задач, которые могут быть решены при гидрогеохимических исследованиях.

Распределение информации. Распределение информации имеет большое значение при планировании гидрогеохимических исследований и выработке наиболее рационального построения методики исследований.

С общих позиций, каждый геологический (в том числе гидрогеохимический) процесс, происходящий в пространстве и времени, несет новые свойства и обеспечивает распределение свойств, которые и являются носителями информации. Наложение геологических процессов приводит к формированию геологического объекта и одновременному наложению свойств в пространстве гидросферы, отражающемуся на комплексе и содержаниях (концентрациях) компонентов, т.е. приводит как бы к сгущению гидрогеохимической (или другой) информации в про-

странстве, формированию своеобразных "информационных узлов", подпространству, где наиболее ярко выражен суммарный результат процессов. Такие "информационные узлы", возникающие в результате наложения любых, а не только геологических процессов, могут быть региональными (зона взаимодействия плиты и океана; загрязнение среды как зона взаимодействия человека и окружающей среды, и даже Россия, как зона влияния Запада и Востока или Северная Америка, как зона эмиграции (и взаимодействия) самых различных этнических групп и др.) или локальными (месторождения полезных ископаемых, метеоритные кратеры, импактное загрязнение и т.д.). В полной мере это касается подземных вод с их региональными (горизонтальной, поясной, вертикальной) зональностями и азональными явлениями, связанными с локальными объектами (гидрогеохимические поля месторождений, сбросные воды и т.д.).

Говоря об "информационном узле", мы подразумеваем места наибольшей концентрации информации, но это значит, что есть участки с меньшей ее концентрацией. Тогда можно говорить о распределении плотности информации и в этом смысле об информационном поле, как плотностном распределении информации определенного вида (например, гидрогеохимической, т.е. касающейся распределения концентраций компонентов в гидросфере). Пусть идет слив в водоносный горизонт попутных вод отработываемого рудного месторождения. При этом в месте закачки формируется специфический аномальный состав вод, который по мере удаления от места слива приближается к составу вод этого горизонта. Очевидно, что наибольшее число компонентов и сложность распределения концентраций сосредоточатся вблизи места закачки, постепенно "упрощаясь" по мере удаления. В соответствии с этим изменяется и плотность гидрогеохимической информации, если понимать под плотностью число единиц информации на единицу площади или объема пород. При этом по аналогии с физическим полем (в данном случае гидрогеохимическим) информационное поле можно было бы представить как $\Pi = f(x, y, z, \tau)$, где Π - плотность информации; x, y, z - координаты пространства, а τ - время. В прагматическом смысле информационное поле возникает в случае определения цели наших исследований. Таким образом, при изучении геологических явлений информационное поле неразрывно связано с целью, т.е. $\Pi = f(C)$, где C - цель исследований. Тогда $\Pi = f(x, y, z, \tau, C)$.

Классификация информации и формирование оптимального комплекса исследований. Если определена цель исследований, что является необходимым условием всякого изучения, можно ли определить какие-нибудь качественные отличия информации и таким образом классифицировать ее? Это можно сделать, используя свойство ее двойственности. Формирование любого природного объекта происходит под влиянием целого ряда факторов. Каждый фактор вносит свою долю в формирование этого

объекта и "оставляет следы" своего влияния, которые могут быть обнаружены при исследовании объекта. Эти "следы" несут информацию о влиянии определенного фактора на формирование объекта. Но эта информация характеризует не только фактор, но также и сам объект, поскольку является и его характеристикой. Таким образом, любая информация имеет двойственный характер: в общем принадлежать объекту, а в частности - характеризовать определенный фактор влияния. Если рассмотреть целый ряд объектов, то фактор влияния (информационный признак) может "окрашивать" весь ряд, часть этого ряда (если он участвует в формировании части (группы) объектов этого ряда), или только один определенный объект. При этом, во втором случае этот информационный признак будет общим для группы объектов, но частным по отношению к этой группе объектов при рассмотрении всего ряда. В первом случае - общим для всего ряда, но частным по отношению к нему при рассмотрении еще более широкого ряда объектов. В третьем случае, как мы уже говорили, - принадлежать конкретному объекту, в частности - одному из факторов влияния, формирующего этот объект (если бы мы решились заняться более тонкими исследованиями факторов, формирующих конкретный объект).

Таким образом, в любом информационном показателе присутствуют общие и частные характеристики природных объектов (явлений), а степень общности или частности (информационный уровень) определяется (проявляется) целью работ. Именно это свойство информации позволяет найти рациональные пути получения информации, а следовательно, и пути создания рациональных методик.

Итак, для геологических объектов мы рассматриваем два основных класса информации: общую, отличающую всю группу изучаемых объектов среди всех других, и специальную, различающую объекты внутри группы. Эти две классификационные единицы, суть которых определяется двойственным характером получаемой информации, позволяют получить сколь угодно подробные классификации информационных уровней для любого количества изучаемых систем при наличии целей исследования. Таким образом, существует информация, которая как бы пронизывает все информационное поле, принадлежит всему этому полю, а другая - накапливается в местах наибольших ее плотностей и является их характеристикой. Например, для минеральных вод Гиндукуша свойство регионального метаморфизма принадлежит всей территории, где возможно развитие минеральных вод, но в пределах определенного, наиболее перспективного региона с многочисленными развитыми источниками к центру все более увеличиваются минерализация, концентрация углекислого газа, расширяется комплекс микроэлементов и растут их концентрации. К периферии же увеличиваются дебиты источников, их температура, концентрация азота. Таким об-

разом, к центру нарастает информация, касающаяся углекислых минеральных вод, а к периферии - азотных термальных.

Общая и специальная информация определяют соответственно наиболее общий и наиболее частный информационные уровни. Информация, характеризующая последний, принадлежит той локальной части пространства, где происходит интересующий нас процесс или находится конкретный искомый объект. Однако исследование внутри системы приводят к необходимости выделения и дальнейшего изучения подсистем (групп) изучаемых объектов и, следовательно, важной является информация, выделяющая определенную подсистему (группу) среди других подсистем (групп). Показатели групповой информации выделяются с конкретными методическими целями и по характеру являются более общими, нежели специальные, но более специальными по сравнению с общими (например, класс групповых гидрогеохимических поисковых признаков рудных месторождений [15, 25]).

Определение иерархии информационных уровней имеет важное методическое значение, поскольку открывает возможности рационального получения информации, т.е. возможность достичь конечного пункта исследований, пользуясь минимальным количеством информации, а другими словами, истратив минимум времени и средств, поскольку единица информации имеет как денежное, так и временное достоинство. Сформулируем основной принцип рационального получения информации при исследованиях: *рациональное получение информации требует, чтобы на каждом предыдущем этапе получаемая информация была более общей по сравнению с последующими этапами.* В соответствии с этим используемые в исследованиях гидрогеохимические показатели должны быть более общими на каждом предыдущем уровне исследований и более специальными на каждом последующем.

Рассмотрим, как это выглядит на конкретном примере гидрогеохимических поисков. Поскольку любой продукт (в данном случае - информация) имеет стоимость, то прагматический аспект, т.е. эффективность (выгодность) ее получения, может рассматриваться с двух точек зрения:

1) при равных стоимостих более эффективной будет та операция, в результате которой можно получить больше информации (неизвестных доселе сведений) для целей решаемой задачи;

2) возможность решить задачу, использовав ("истратив") меньшее количество информации.

Рассмотрим упрощенную задачу поиска рудного объекта, тип которого может быть любым из достаточно широкого списка (т.е. в соответствии с задачей региональных работ). Разобьем поисковое пространство на n элементов, в каждом из которых отбирается гидрогеохимическая проба, конкретный показатель которой отвечает на вопрос о наличии или отсутствии связи i -го элемента с оруденением конкретного типа. Таким образом, количество информации от пробы составляет 1 бит.

Необходим полный перебор всех n элементов (опробование всей площади) для отбора перспективных из них. При q типах оруденения (и таком же числе показателей) $I = qn$ бит. В случае, если тип оруденения "угадан" (и использован всего один гидрогеохимический показатель) - $I = n$ бит, а при двух "угаданных" типах $I = 2n$ бит.

Однако можно обойтись гораздо меньшим количеством информации, если получать ее поэтапно, меняя гидрогеохимический показатель таким образом, чтобы на каждом этапе разбивать совокупность из n элементов пополам. В этом случае число показателей будет $\ln n$, а количество информации (в битах)

$$n + n/2 + n/4 + n/8 \dots < 2n.$$

Другими словами, если ожидается более двух типов оруденения, то оптимальным будет поэтапное получение информации. При этом поиск будет еще более эффективным, если ГП будет разбивать совокупность опробуемых элементов n на две неравные части, в меньшей из которых находится искомый объект. Таким образом, рациональным является поэтапное получение информации, при котором каждый последующий ГП будет более специфическим по отношению к объекту поиска. Ясно, что каждый этап со сменой показателя как раз и представляет собой информационный уровень, и ГП должны соответствовать этому уровню, неся наибольшее количество информации на этом уровне среди прочих ГП, т.е. решать задачи этого уровня, например, отбраковывая на первом этапе безрудную площадь, на следующем - площадь, не перспективную для данной металлогенической зоны, и, наконец, оконтуривая наиболее перспективные участки конкретного типа руд.

Таким образом, получение гидрогеохимической информации реализуется с помощью гидрогеохимических показателей ГП, "работающих" на соответствующих информационных уровнях. Выбор ГП проводится на основе опытно-методических или производственных работ путем учета частот встречаемости ГП в пределах безрудных и рудных объектов разного типа. Принципиальным при этом является сравнение информационных оценок ГП в пределах конкретного уровня, определяемого целью (стадией) работ (рис. 24). Отсюда можно вывести классификацию гидрогеохимических показателей (поисковых признаков), разбиваемых на классы, соответствующие информационным уровням, т.е. целям работ (табл. 87). При этом классы в соответствии с целями работ различаются по степени общности или специфичности получаемой информации - этого главного свойства информации.

Схематично определим цели основных стадий геологического производства - информационные уровни. Наиболее общая цель, преследуемая региональными мелко- и среднemasштабными работами (масштабы мельче 1:100 000), - указать местополо-

Рис. 24. Уровни частных информационных оценок гидрогеохимических поисковых признаков для целей выделения всей системы эндогенных рудных месторождений среди безрудных пород (а), различия группы гидротермальных плутоногенных месторождений кварцевого подкласса (кварц-касситеритовых и кварц-молибденитовых) в системе эндогенного оруденения (б), различия вулканогенных золото-серебряных месторождений в системе эндогенного оруденения (в).

Поисковые признаки: 1 - $Zn_{дтз}^{1-10}$; 2 - $Zn_{дтз}^{10-100}$; 3 - $Zn_{дтз}^{>100}$; 4 - $Zn_{дтз}^{общ}$; 5 - $Cu_{длж}$; 6 - SO_4^{12} ; 7 - SO_4^{2-25} ; 8 - $SO_4^{>25}$; 9 - $SO_4^{общ}$; 10 - $\sum_{хальк}$; 11 - $\sum_{лит}$; 12 - $Sn_{вал}$; 13 - $Au_{вал}$; 14 - $Cu_{вал}$; 15 - $As_{вал}$; 16 - $Be_{вал}$; 17 - $F_{вал}$; 18 - $pH \cdot HCO_3$; 19 - $Mo_{вал}$. Крестиками отмечены поисковые признаки, входящие в рациональный комплекс определенной стадии работ

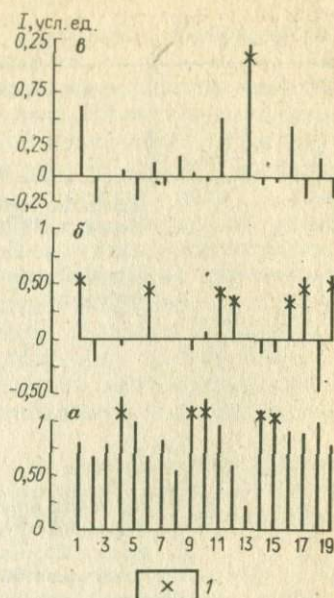


Таблица 87

Классификация гидрогеохимических поисковых признаков (ГП)

Класс ГП	Показатели, являющиеся ГП	Типы объектов, для которых характерна высокая вероятность встречи ГП	Стадии и масштабы работ
Общие (универсальные)	$\sum Me_1 - \sum (Zn, Cu, Pb)$ - дитизионовый метод. Комплекс халькофильных элементов из одной пробы: спектральный анализ концентрата - $\sum H - \sum (Cu, Pb, Zn, Ag, As, Mo, Co, Ni, Cd, Sb)$ As - химический анализ Сульфат-ион-нефелометрический анализ	Независимо от типа оруденения	На всех стадиях работ, независимо от масштаба
Групповые	pH, HCO_3, CO_2 - химический анализ; ^{св} $\sum Fe$ - $\alpha\alpha$ -дипиридил-анализ. F-лантанализа-рин-комплексон-анализ. Li, Rb - пламеннофотометрический анализ. Mo, Be-атомно-абсорбционный анализ	Сульфидные месторождения. Редкометалльные высокотемпературные месторождения (грейзеновые, пегматитовые, гидротермальные)	Геологические съемочные и поисковые работы (масштабы 1:50 000 и крупнее)

Класс ГП	Показатели, являющиеся ГП	Типы объектов, для которых характерна высокая вероятность встречи ГП	Стадии и масштабы работ
	Комплекс литофильных элементов ($\sum L$) Al, Ti, V, Ga, Zr (спектральный анализ концентрата)	Поля гидротермально измененных пород, связанные с магматическими комплексами, разломными структурами и оруденением (плутогенным кварцевым парагенезиса, пегматитовым, грейзеновым, гидротермальным вулканогенного класса)	Масштабы 1:50 000 и крупнее
	Комплекс сидерофильных элементов ($\sum Sid$) - Fe, Cr, Mn, Co, Ni (спектральный анализ концентрата)	Поля гидротермально измененных пород, связанных с основными и ультраосновными магматическими комплексами и оруденением (ликвационным, колчеданным, карбонатитовым)	Глубинное геологическое картирование (масштабы 1:100 000 и крупнее)
	$\sum Me_2 - \sum Cu, Ni, Co, Mn$ (ДЖК Na-метод)	Оруденение, связанное с базитами и гипербазитами, а также любые сульфидные руды	
Специальные (примеры)	Au, K	Золотосеребряные	Детальные поисковые и разведочные работы (масштабы 1:25 000, 1:10 000, 1:5000)
	Sn	Оловорудные	
	Cd, Ag	Полиметаллические	
	Hg, Sb	Ртутно-сурьмяные	
	Nb, Ta	Тантало-ниобиевые	
	U, Rh	Радиоактивных элементов	
	W	Вольфрамовые	
	Cs	Поллуцитовые	
	Re	Молибденовые с приемом	

жение, по возможности всех (независимо от типа оруденения) участков земной коры, которых в той или иной степени коснулся рудный процесс, т.е. показать контуры рудоносных структур, рудных узлов, а также отдельных крупных рудных полей, выделяемых в виде перспективных участков, как правило, значительных по площади; определить специфические

металлогенические черты исследуемой территории. Используется класс общих гидрогеохимических показателей.

На последующей стадии геологосъемочных работ (масштаб 1:25 000 - 1:50 000), которые являются более специализированными, направленными на выявление конкретных типов оруденения в установленных региональными работами металлогенических зонах и рудных районах, основная цель - расширение перспектив известных рудных районов или рудных узлов путем опоискования их флангов, выявления в их пределах новых перспективных участков, определение сравнительных перспектив этих участков и выделение первоочередных из них для дальнейших более детальных работ. Другими словами, в пределах системы эндогенного оруденения необходимо разобраться с группой типов месторождений определенной металлогенической специализации. Класс ГП, несущий наибольшее количество информации, - класс групповых ГП.

На стадии же детальных поисков и поисково-разведочных работ (масштабы крупнее 1:10 000) необходима оценка флангов и глубинных частей с целью поисков рудных тел определенного генезиса и состава.

Кроме того, стадия детальных работ, в особенности ее последние разведочные этапы, усложняются задачей оценки состояния природных вод. Как было показано ранее, выветривание месторождений часто приводит к формированию среды, благоприятной для накопления в водах значительных концентраций токсичных элементов. Наиболее благоприятны для накопления тяжелых металлов кислые воды сульфидных месторождений с высоким ОВП и воды с высоким рН и низким ОВП редкометальных месторождений, связанных со щелочными породами (накопление элементов, мигрирующих в анионах). Кроме того, следует учитывать высокие концентрации лигандов, формирующих устойчивые комплексы с токсичными элементами (фторбериллатные комплексы, карбонатные комплексы редких земель и др.). Поэтому на стадии детальных поисков, а в особенности при разведке месторождений в комплекс определений включаются определения элементов, накапливающихся в специфических гидрогеохимических средах разрушающихся рудных тел.

Класс ГП, несущий наибольшее количество информации на этой стадии, - класс специальных ГП.

Вот три генеральные стадии поисково-разведочных работ и информативная оценка всех известных ГП должна вестись в пределах этих уровней (см. рис. 24). Для демонстрации расчета информационных оценок ГП и получения их классификации рассмотрены три системы, для которых известны частоты встречаемости в пределах рудных и безрудных объектов (обобщение фактического материала):

- 1) рудных месторождений различных типов;

2) безрудных объектов;

3) ГП.

Таким образом, класс *общих* гидрогеохимических показателей выделяет систему эндогенного оруденения среди безрудных объектов; класс *групповых* ГП отделяет группы минералогически близких месторождений в системе эндогенного оруденения; класс *специальных* ГП - конкретные типы рудных тел среди этих групп.

Ранее [15] на основе положений теории информации приводились доказательства того, что наибольшее количество информации при проведении региональных работ (мелко- и среднemasштабные геолого-поисковые работы) несут общие ГП, при проведении геолого-поисковых работ в определенных металлогенических зонах или рудных районах (масштабы 1:200 000 - 1:25 000) - групповые, а в пределах конкретного рудного поля с задачей поисков рудных тел на флангах и в глубоких горизонтах - специальные ГП (см. табл. 87).

Формирование комплексов ГП для разных стадий работ. Как было показано ранее [15], класс общих показателей при укрупнении масштаба работ, т.е. на более низком (более специализированном) информационном уровне, несет дополнительную информацию о перспективах рудоносности в конкретном рудном районе за счет априорной вероятности. Другими словами, в известном рудном районе даже общий ГП *скорее всего* будет связан с конкретным типом руд. Выше мы уже говорили о сквозной информации, проходящей через все информационное поле. Как раз эта информация и поставляется с помощью общих ГП, которые мы называем также универсальными ГП. Более того, практика показывает, что гидрогеохимические аномалии специальных ГП, не подтвержденные аномалиями общих ГП, малоперспективны. Здесь мы не будем останавливаться на геохимических причинах такой эмпирической закономерности, однако проявляется она в подавляющем большинстве случаев, и ее необходимо использовать в практике работ. Поэтому формирование комплекса ГП при переходе на новый информационный уровень (более крупномасштабную стадию) происходит не путем замены одного класса ГП другим, более специализированным, а путем добавления в комплекс общих (универсальных) ГП вначале групповых, а затем и специальных ГП. При этом очевидно, что выявляется некий *опорный комплекс общих гидрогеохимических показателей*, используемый на всех информационных уровнях, т.е. при всех масштабах работ. Он предназначен для получения "сквозной" информации и является стержневым для любой методики, работающей стадийно. Для гидрогеохимических поисков таким опорным комплексом является комплекс ГП, используемый при проведении региональной стадии. Основой для формирования опорного комплекса служит класс общих (универсальных) ГП, и для гидрогеохимических поисков можно рекомендовать его в следующем виде: полевое определение рН, главных анионов

(HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^-) и суммы тяжелых металлов. Кроме того, производится отбор пробы-концентрата для проведения полуколичественного анализа на широкий круг микроэлементов, в котором должны быть учтены группы литофильных (Al, Ti, V, Ga, Zr), халькофильных (Zn, Cu, Pb, Cd, As, Ag, Bi, Mo), сидерофильных элементов (Fe, Ni, Co, Cr, Mn), а в зависимости от необходимости и другие элементы этих групп. Каждый из элементов этого анализа не может быть отдельным ГП ввиду недостаточности аналитической характеристики, комплексы же элементов являются хорошими ГП (см. табл. 88).

Для опорного комплекса должна быть спроектирована маршрутная гидрогеохимическая лаборатория. Кроме того, опорный комплекс должен быть нормирован.

В определенной металлогенической зоне или рудном районе при проведении следующей стадии к опорному комплексу присоединяются групповые, а на детальных работах в пределах конкретного рудного узла или месторождения - специальные ГП. Рабочие комплексы для различных стадий работ приведены в табл. 88. Сформулируем теперь три основных принципа разработки рациональной методики гидрогеохимических поисков, которые могут быть использованы при разработке любого метода, связанного с картированием или поиском объектов.

I. *Принцип информационных уровней* (основной). Количество информации об объекте должно быть необходимым и достаточным для решения геологической задачи. Принцип предполагает соответствие гидрогеохимических показателей уровню информации.

II. *Принцип стадийности*. Работы пространственного характера должны учитывать распределение информации в пространстве, поэтапно выделяя все меньшие участки ("информационные узлы") со все возрастающей плотностью информации.

III. *Принцип прогресса*. Получение необходимой информации рационально при уменьшении цены единицы информации и увеличении скорости ее получения.

Применение изложенных принципов может быть осуществлено как в одном виде исследований для разных стадий работ (например, при создании методики гидрогеохимических поисков рудных месторождений), так и для нескольких направлений гидрогеохимических работ при одновременном решении комплекса задач [18].

Одновременные исследования на нескольких направлениях (различного рода комплексные работы), решающие целый комплекс задач, усложняют создание рациональной методики, но не меняют принципов ее формирования.

В стратегическом смысле содержание комплексных работ определяется, с одной стороны, видом информации (направление работ), а с другой - ее количеством, получаемым с единицы площади (объема), т.е. плотностью - детальностью, масштабностью работ. Тогда содержание работ можно представить в виде матрицы (табл. 89).

Структура методики гидрогеохимических поисков рудных месторождений

Стадии	Подстадии	Горноскладчатые области и расчлененные щиты (регионы I типа)			Платформенные области и перекрытые щиты (регионы II типа)		
		Гумидные без мерзлоты [оловоносная зона структурного шва; кварц-касситеритовые руды]	Гумидные при наличии мерзлоты [трейзенный тип; вольфрамовые руды]	Аридные без мерзлоты (пегматитовый тип; поллуцитовые руды)	Гумидные без мерзлоты [гидротермальные месторождения вулканогенного класса; золотосеребряные руды]	Гумидные при наличии мерзлоты [магматические месторождения; медно-никелевые руды]	Аридные [гидротермальные месторождения плутоногенного класса; уран-полиметаллические руды]
Региональные работы	Региональные геофизические работы (м-бы 1:200 000-1:100 000) Региональная геологическая съемка и поиски (м-бы 1:200 000-1:100 000)	На перспективных участках по результатам геофизических работ проводятся гидрогеохимические работы по методике поисков м-ба 1:50 000 Общие ГП. Поверхностные водопроявления, источники. Плотность опробования 0,15-0,4 т/км ²	На перспективных участках по результатам геофизических работ проводятся гидрогеохимические работы по методике поисков м-ба 1:50 000 Общие ГП. Поверхностные водопроявления, источники. Плотность опробования 0,15-0,4 т/км ²	На перспективных участках по результатам геофизических работ проводятся гидрогеохимические работы по методике поисков м-ба 1:50 000 Общие ГП. Поверхностные водопроявления, источники. Плотность опробования 0,2-0,5 т/км ²	На перспективных участках по результатам геофизических работ проводятся гидрогеохимические работы по методике поисков м-ба 1:50 000 Общие ГП. Для масштаба 1:100 000 групповые ГП ($\sum Fe$, спектральный анализ концентратов на комплекс литофильных элементов Al, Ti, V, Ga,	На перспективных участках по результатам геофизических работ проводятся гидрогеохимические работы по методике поисков м-ба 1:50 000 Общие ГП. Для масштаба 1:100 000 групповые ГП ($\sum Fe$, спектральный анализ концентратов на комплекс литофильных элементов Al, Ti, V, Ga,	На перспективных участках по результатам геофизических работ проводятся гидрогеохимические работы по методике поисков м-ба 1:50 000 Общие ГП. Групповые ГП ($\sum Fe$, F, спектральный анализ концентратов на комплекс литофильных элементов - Al, Ti, V, Ga, Zr). Источники, скважины, ко-
Детализационные поисково-съемочные работы	Геологическая съемка и поиски (м-бы 1:50 000 - 1:25 000)	Общие ГП. Групповые ГП (Mo, F). Плотность опробования 1-2 т/км ²	Общие ГП. Групповые ГП (Mo, F, Be). Плотность опробования 1,5 - 2,5 т/км ²	Общие ГП. Групповые ГП (Li, F, Mo). Плотность опробования 1,5 - 3 т/км ²	Общие ГП. Групповые ГП ($\sum Fe$, pH, HCO ₃). Плотность опробования 2-5 т/км ²	Общие ГП. Групповые ГП ($\sum Me_2$, спектральный анализ концентратов на комплекс литофильных элементов - Al, Ti, V, Ga, Zr). Плотность опробования 2-6 т/км ²	Общие ГП. Групповые ГП ($\sum Fe$, F, спектральный анализ концентратов на комплекс литофильных элементов - Al, Ti, V, Ga, Zr). Специальные ГП (U, другие элементы, выявленные в процессе работ). Плотность опробования 2-6 т/км ²
Особый вид работ	Глубинное геологическое картирование (м-бы 1:200 000-1:100 000 или 1:50 000)	Общие ГП. Групповые ГП (Mo, F). Отбор проб в скважинах, а также по площади работ в соответствии с масштабом. Плотность оп-	Общие ГП. Групповые ГП (Mo, F, Be). Отбор проб в скважинах, а также по площади работ в соответствии с масштабом. Плот-	Общие ГП. Групповые ГП (Li, F, Mo). Специальные ГП (Cs, Nb, Rb, другие элементы, выявленные в процессе работ). Отбор проб в	Общие ГП. Групповые ГП ($\sum Fe$, спектральный анализ концентратов на комплекс литофильных элементов - Al, Ti, V, Ga, Zr). Специаль-	Общие ГП. Групповые ГП ($\sum Fe$, $\sum Me_2$, спектральный анализ концентратов на комплекс литофильных элементов - Al, Ti, V, Ga, Zr)	Общие ГП. Групповые ГП ($\sum Fe$, F, спектральный анализ концентратов на комплекс литофильных элементов - Al, Ti, V, Ga, Zr).
					Zr). Болота, ручьи, шурфы, скважины, источники, колодцы. Плотность опробования 0,2-0,7 т/км ²	Zr, $\sum Cu$, Ni, Co, Mn, определяемая ДДК-методом). Болота, наледи, шурфы, скважины, источники, колодцы. Плотность опробования 0,3 - 0,8 т/км ²	лодцы, шурфы. Плотность опробования 0,3-0,8 т/км ² .

Стадии	Подстадии	Горноскладчатые области и расчлененные щиты (регионы I типа)			Платформенные области и перекрытые щиты (регионы II типа)		
		Гумидные без мерзлоты [оловоносная зона структурного шва; кварц-касситеритовые руды]	Гумидные при наличии мерзлоты [грейзеновый тип; вольфрамовые руды]	Аридные без мерзлоты [пегматитовый тип; поллуцитовые руды]	Гумидные без мерзлоты [гидротермальные месторождения вулканогенного класса; золотосеребряные руды]	Гумидные при наличии мерзлоты [магматические месторождения; медно-никелевые руды]	Аридные [гидротермальные месторождения плутогенного класса; уран-полиметаллические руды]
		робования 1-2 т/км ²	ность опробования 1-2 т/км ²	скважинах, а также по площади работ в соответствии с масштабом. Плотность опробования 1,5-3 т/км ²	ные ГП (К, Au, Ag, другие элементы, выявленные в процессе работ). Отбор проб в скважинах, а также по площади работ в соответствии с масштабом. Плотность опробования 2-6 т/км ²	Специальные ГП (Со, другие элементы, выявленные в процессе работ). Отбор проб в скважинах, а также по площади работ в соответствии с масштабом. Плотность опробования 2-6 т/км ²	Специальные ГП (U, Cd, Pb, другие элементы, выявленные в процессе работ). Отбор проб в скважинах, а также по площади работ в соответствии с масштабом. Плотность опробования 2-6 т/км ²
Детальные поисково-разведочные работы	Детальные поиски (м-бы 1:10 000 и крупнее)	Общие ГП. Групповые ГП (Mo, F). Специальные ГП (Sn, другие элементы, выявленные в процессе работ). Плотность опробования 0-25 т/км ²	Общие ГП. Групповые ГП (Mo, F, Be). Специальные ГП (W, Bi, другие элементы, выявленные в процессе работ). Плотность опробования 10-25 т/км ²	Общие ГП. Групповые ГП (Li, F, Mo). Специальные ГП (Cs, Rb, Nb, Ta, другие элементы, выявленные в процессе работ). Плотность опробования 10-25 т/км ²	Общие ГП. Групповые ГП (ΣFe, спектральный анализ концентратов на комплекс литофильных элементов Al, Ti, V, Ga, Zr). Специальные ГП (К, Au, Ag, другие элементы, выявленные в процессе работ). Плотность опробования 15-30 т/км ²	Общие ГП. Групповые ГП (ΣFe, ΣMe ₂ , спектральный анализ концентратов на комплекс литофильных элементов - Al, Ti, V, Ga, Zr) Специальные ГП (Со, другие элементы, выявленные в процессе работ). Плотность опробования 15-30 т/км ²	Общие ГП. Групповые ГП (ΣFe, F, спектральный анализ концентратов на комплекс литофильных элементов - Al, Ti, V, Ga, Zr). Специальные ГП (Cd, U, Pb, Ag, другие элементы, выявленные в процессе работ). Плотность опробования 15-30 т/км ²
Разведочные работы	Три класса ГП. Накапливающиеся компоненты (F, Be и др.). Плотность опробования > 25 т/км ² . Общий анализ	Три класса ГП. Накапливающиеся компоненты (F, Be и др.). Плотность опробования > 25 т/км ² . Общий анализ	Три класса ГП. Накапливающиеся компоненты (F, Be и др.). Плотность опробования > 25 т/км ² . Общий анализ	Три класса ГП. Накапливающиеся компоненты (Pb, As, Ag, Be, H ⁺ и др.). Плотность опробования > 30 т/км ² . Общий анализ	Три класса ГП. Накапливающиеся компоненты (Pb, H ⁺ , Cu, As, Ni, Co, Ti, Cr, Be и др.). Плотность опробования > 30 т/км ² . Общий анализ	Три класса ГП. Накапливающиеся компоненты (U, Pb, As и др.). Плотность опробования > 30 т/км ² . Общий анализ	

Примечания. 1. В квадратных скобках - условные примеры типов оруденения. 2. Общие ГП - определение EZn, Cu, Pb (дитизиновый метод); рН, SO₄²⁻, HCO₃⁻, Cl; спектральный анализ концентрата на комплекс халькофильных элементов (Pb, Cu, Zn, Cd, Co, Ag, Mo, Bi, Ni).

Матрица задач

Направление	Масштаб		
	Региональный (мелкий) 1	Детализационный (средний) 2	Детальный (крупный) 3
I	$M_{I,1}$	$M_{I,2}$	$M_{I,3}$
II	$M_{II,1}$	$M_{II,2}$	$M_{II,3}$
III	$M_{III, 1}$	$M_{III, 2}$	$M_{III, 3}$

Специализация задач зависит от выбора направления работ и увеличивается с укрупнением работ. Предварительно составляется матрица задач, с рассмотрением которой и начинается формирование рационального комплекса.

Рассмотрение необходимой гидрогеохимической информации для решения всего перечня задач позволяет стратегически разбить ее на три основных класса:

1) общая информация, необходимая для решения всех или подавляющего большинства задач любой детальности; ее получение осуществляется определением значений общих гидрогеохимических показателей (ОГП);

2) специальная информация, необходимая для решения отдельных частных задач при увеличении детальности работ; ее получение осуществляется определением значений специальных гидрогеохимических показателей;

3) информация, выделяющая группы объектов на промежуточных уровнях (класс групповых гидрогеохимических показателей).

Классификация гидрогеохимических показателей, используемых при решении комплекса задач

А. Общие гидрогеохимические показатели:

органолептические свойства и температура воды;
концентрация основных компонентов, определяемых общим анализом воды (Са, Mg, Na, K, HCO_3^- , CO_3^{2-} , $\text{CO}_2^{\text{св}}$, SO_4^{2-} , Cl, NO_2^- , NO_3^- , NH_4^+ , H_4SiO_4 , Fe_{общ});

концентрации широкого комплекса микроэлементов, определяемых из одной пробы концентрата (спектральный анализ, рентгенорадиометрический анализ или др.);

сумма тяжелых металлов (Cu + Zn + Pb), определяемая дитизионом;
С_{орг} (или бихроматная окисляемость).

Б. Групповые показатели:

комплекс литофильных элементов - Ti, Al, V, Ga, Zr (картирование региональных разломов, апикальных и приконтактных частей интрузий, полей гидротермально измененных пород);

комплекс халькофильных элементов - Cu, Pb, Zn, Ag, As, Bi, Co (оценка перспектив оруденения любого типа);

комплекс сидерофильных элементов - Cr, Mn, Co, Ni (картирование гипербазитов и оруденения, связанного с ними);

сумма фенолов;
сумма нефтепродуктов (оценка загрязнения от нефтедобывающей и нефтеперерабатывающей промышленности);
сумма СПАВ;
превалирующий пестицид (оценка сельскохозяйственного загрязнения);
фтор (поиски редкометального оруденения, картирование провинций фтороносных вод, апикальных частей гранитоидов);
литий (поиски редкометального оруденения, литиеносных вод);
сумма железа (поиски провинций железистых вод, сульфидного оруденения, оценка загрязнения от металлургической промышленности);
комплекс NO_2^- , NO_3^- , NH_4^+ (оценка сельскохозяйственного загрязнения, поиски азотных термальных вод).

В. Специальные гидрогеохимические показатели (примеры):

концентрации Na, K, Li, Rb, Cs, Sr, определяемые из одной пробы пламенно-фотометрическим методом (поиски и разведка минеральных и промышленных вод);

содержание I, Br, B, As, Rn (поиски и разведка минеральных и промышленных вод);

концентрации Pb, As, Hg, Cd или других токсичных элементов в пределах аномалий $\sum \text{Zn, Pb, Cu}$ (возможное рудное загрязнение, водоснабжение, охрана среды);

концентрации F, Be (водоснабжение, гидрогеохимические поиски редкометальных месторождений);

концентрации фенолов, битумов (поиски нефтяных и газовых месторождений);

концентрации пестицидов (охрана гидросферы в районах сельскохозяйственного загрязнения);

концентрации K и Au в водах (поиски вулканогенных золотосеребряных руд);

другие.

В зависимости от типа и детальности задачи для исследований формируется комплекс показателей ОГП, ГПП и СГП.

По мере укрупнения масштаба работ все более интенсивно должны использоваться ГПП и СГП. Стадии работ должны различаться не только плотностью сети опробования, но и комплексом работ, который увеличивается с ростом детальности (плотностью необходимой информации). Естественно, при этом увеличивается количество средств и времени, необходимых для отработки 1 км² площади. Следовательно, на ранних стадиях геологоразведочных работ (в мелких масштабах) требуется дешевая и оперативная отработка значительных территорий, при крупных масштабах необходимо тратить большие средства и время для исследования 1 км² площади.

Отсюда следуют требования к разработке аналитических методов определения ОГП и СГП: методы определения ОГП - должны быть экспрессными, дешевыми, необходима высокая транспортабельность приборов и оборудования (использование полевых и маршрутных лабораторий) с целью быстрого охвата значительных территорий; методы определения СГП - должны обладать высокой точностью, чувствительностью, а следовательно, они сравнительно дороги и ограничены в использовании в полевых условиях, как правило, необходимой аппаратурой оснащены лишь стационарные лаборатории.

Общий принцип рационального получения информации - на любой стадии минимизировать средства и время для ее получения прежде всего за счет прогрессивной технологии, более совершенных видов анализа, унификации методических приемов использования общих и региональных гидрогеохимических закономерностей. Приемы и методы анализа рекомендованы в табл. 90.

Таблица 90

Структура гидрогеохимических исследований

Направление работ	Детальность (стадийность) гидрогеохимических исследований		
	Региональные работы (м-б 1:200 000-1:50 000)	Оценочные работы (м-б 1:50 000 - 1:25 000)	Детальные работы (м-б 1:10 000 и крупнее)
Поиски и разведка подземных вод для целей водоснабжения	Общие гидрогеохимические показатели (ОГП). На ключевых участках кроме F, Fe	ОГП. Определение выявленных в результате региональных работ или предполагаемых токсичных компонентов, определение круга этих компонентов и переход на методы анализа по ГОСТу	ОГП. Определение по прописям ГОСТа токсичных элементов, выявленных для ожидаемых в пределах водозабора, а также их форм в водах на основе полустационарной или стационарной лаборатории, развернутой в пределах объекта. Изучение режима всех определяемых компонентов по опорной сети выработок. Определение микроэлементов в питьевых водах ведется как по концентратам вод, так и по сухому остатку.
Поиски и разведка минеральных, термальных и промышленных вод	ОГП. На ключевых участках кроме ОГП в зависимости от специализации определения: состава спонтанных газов, растворенных газов (CO ₂ ^{св} , H ₂ S, He); Z, K, Na из одной пробы пламенно-фотометрическим или атомно-абсорбционным анализами; Si, Br	ОГП. Определение состава газа, растворенных газов. Определение точными методами комплекса микроэлементов, выявленных в аномальных количествах на предыдущей стадии или по ОГП данной стадии. Ge, B, K, Li; Rb, Cs - для рассольных или углекислых вод; J, Br, органические компоненты для высокоминерализован-	Изучение режима ОГП, газовых компонентов и комплекса аномальных микроэлементов по опорной сети выработок на основе полустационарной или стационарной лаборатории, при необходимости развернутой в пределах объекта

Направления работ	Детальность (стадийность) гидрогеохимических исследований		
	Региональные работы (м-б 1:200 000-1:50 000)	Оценочные работы (м-б 1:50 000 - 1:25 000)	Детальные работы (м-б 1:10 000 и крупнее)
Охрана гидросферы	<p>ОГП. На ключевых участках кроме ОГП в зависимости от специализации.</p> <p>I. В районах горнорудной промышленности; As, Pb, Mg.</p> <p>II. В районах нефтяной, угольной и соляной добычи:</p> <p>I, Bг, летучие органические кислоты</p> <p>III В районах жилищно-промышленных комплексов: As, Pb, Hg, фенолы.</p> <p>IV. В районах сельскохозяйственных: пестициды, фосфаты</p> <p>V. В районах перспективных на поиски полезных ископаемых: F, Be, Fe, Ti (в зависимости от специализации)</p>	<p>ных вод нефтегазоносных районов; As, Fe - для соответствующих типов минеральных вод и т.д.</p> <p>ОГП. Определение выявленных в результате региональных работ или предполагаемых загрязнений компонентов + те же определения на конкретных объектах, загрязняющих подземные воды.</p> <p>В районах I - As, Pb, Hg и другие накапливающиеся в водах микроэлементы; Σ нефтепродуктов;</p> <p>II - органические кислоты;</p> <p>III - As, Pb, Hg, фенолы, Σ нефтепродуктов, ΣСПАВ</p> <p>IV - пестициды, фосфаты</p> <p>V - F, Li, Fe, Mo и другие в зависимости от специализации</p>	<p>Режимное изучение (мониторинг) ОГП и выявленных загрязняющих элементов, а также их форм на конкретных объектах на основе полустационарной или стационарной лаборатории</p> <p>Другие специальные показатели, выявленные в процессе региональных работ</p>
Гидрогеохимические поиски полезных ископаемых	<p>ОГП. На ключевых участках кроме ОГП в зависимости от специализации: определение битумов при поисках нефтяных и газовых месторождений; определение типоморфных элементов (например, фтора, и лития для редкометальных провинций) при поисках</p>	<p>ОГП. Определение элементов, типоморфных для данной металлогенической (нефтегазоносной) зоны или конкретного рудного района (например, для гидротермальных месторождений кварцевого генезиса или определение битумов, нафтеновых кислот для</p>	<p>ОГП. Определение элементов (компонентов), типоморфных для данной металлогенической (нефтегазоносной) зоны или конкретного района. Выявление и определение компонентов поисковых признаков для определенного типа конкретного месторождения (например, $K_{корр}$ Au-K для золотосеребряных</p>

Направление работ	Детальность (стадийность) гидрогеохимических исследований		
	Региональные работы (м-б 1:200 000-1:50 000)	Оценочные работы (м-б 1:50 000 - 1:25 000)	Детальные работы (м-б 1:10 000 и крупнее)
	рудных месторождений	нефтегазоносных районов)	месторождений в зоне ультрапресных вод) с целью расширения перспектив месторождения на флангах и глубине. При необходимости - организация режимных наблюдений.
Мелиорация земель	ОГП. На ключевых участках водная вытяжка из почв и грунтов для определения ОГП	ОГП. Подземных вод и водных вытяжек из почв и грунтов	Режимное изучение ОГП, грунтовых и поверхностных вод, вытяжек почв и грунтов и порочных растворов

Практика показывает, что класс ОГП является основной методики гидрогеохимических исследований вод, СГП не исключает ГГП и ОГП, а добавляются к ним, способствуя решению конкретной задачи, ибо, как показано ранее, ОГП несут дополнительную информацию при укрупнении масштаба работ.

Изложенное выше позволяет рекомендовать для рационального решения всего комплекса задач создание двух опорных полевых гидрогеохимических лабораторий:

1) полевой маршрутной гидрогеохимической лаборатории для определения ОГП, используемой на всех направлениях и стадиях работ;

2) полевой полустационарной лаборатории для детальных работ на крупных объектах, где необходимы гидрогеохимические исследования (рудные месторождения, участки загрязнения вод, водозаборы и т.д.), широко использующей инструментальные методы и нацеленной прежде всего на определение СГП.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Баас Бекинг Л.Г.М., Каплан И.Р., Мур Л. Пределы колебаний рН и окислительно-восстановительных потенциалов природных сред// Геохимия литогенеза. - М., 1963. - С. 11-84.
2. Бродский А.А. Гидрогеохимический метод поисков рудных месторождений (Временные методические указания). - М.: Госгеотехиздат. - 1957. - С. 59.
3. Бродский А.А. Основы гидрогеохимического метода поисков сульфидных месторождений. - М.: Недра, - 1964. - 259 с.
4. Брусиловский С.А. О миграционных формах редких элементов в природных водах// Гидрогеохимические материалы. - 1963. - Т. 35. - С. 112-114.
5. Бугельский Ю.Ю. Миграция рудных компонентов в грунтовых водах полиметаллических месторождений, расположенных в различных климатических условиях// Тр. межведомственного совещания по гидрогеохимическому методу поисков рудных месторождений. - Томск, 1962. - С. 47-51.
6. Вентцель Е.С. Теория вероятностей. - Москва, Наука. - 1966.
7. Вистелиус А.Б. Задачи геохимии и информационные меры// Советская геология. - 1964. - № 12. - С. 97-115.
8. Волков Г.А. К характеристике окислительно-восстановительной зональности подземных вод// Вопросы формирования химического состава подземных вод. - М., 1979. - С. 47-51.
9. Волков Г.А., Соломин Г.А. Оценки значений констант устойчивости комплексных соединений в связи с вопросами миграции элементов в подземных водах// Экспресс-информация ВИЭМС. Сер. гидрогеология и инженерная геология - 1983. - Вып. 3. - С. 1-24.
10. Гаррелс Р.М., Крайст У.Л. Растворы, минералы, равновесия. - М.: Мир. - 1968. - 368 с.
11. Геохимические особенности эволюции поровых вод седиментационных бассейнов (в связи с участием в стратиформном рудообразовании)/ С.Р. Крайнов, Л.И. Матвеев, Г.А. Соломин и др.// Геохимия. - 1984. - № 8. - С. 11-15.
12. Еникеев Н.И. К вопросу о роли основных катионов подземных вод при гидрогеохимических поисках глубокозалегающих рудных тел// Гидрогеохимические методы поисков рудных месторождений. - Новосибирск, 1983. - С. 154-155.
13. Закутин В.П., Щека Б.А. Окислительно-восстановительные состояния подземных вод// Гидрогеология и инженерная геология. - М., 1985. - С. 23-35.
14. Колотов Б.А., Киселева Е.А., Рубейкин В.З. К вопросу о вторичном рассеянии рудных месторождений// Геохимия. - 1965. - № 7. С. 878-880.
15. Колотов Б.А. Информационные меры, как основа создания рациональной методики гидрогеохимических поисков. - М.: Изд-во ВСЕГИНГЕО. - 1973.
16. Колотов Б.А., Эленбоген А.М. О специфике форм миграции микрокомпонентов в подземных водах// Докл. АН СССР. - 1974. - Т 216. - № 1. - С. 187-190.
17. Колотов Б.А., Крайнов С.Р. Основные принципы создания рациональной методики гидрогеохимических поисков// Гидрогеохимические методы поисков рудных месторождений. - Новосибирск, 1983. - С. 110-113.
18. Колотов Б.А., Галицын М.С. Оптимизация гидрогеохимических исследований при проведении гидрогеологической съемки// Советская геология. - 1986. - №2. - С. 122-126.
19. Колотов Б.А. Иерархия геологической информации и ее прагмати-

ческий аспект (на примере гидрогеохимических исследований) // Системный подход в геологии. Тез. докл. - Москва. - 1986. - С. 186-187.

20. *Крайнов С.Р.* Геохимия редких элементов в подземных водах (в связи с геохимическими поисками месторождений). - М.: Недра, - 1973. - 296 с.

21. *Лисицын А.К.* К характеристике среды при гидрогеохимических исследованиях // Геохимия. 1963. - № 2. - С. 88-95.

22. *Ломоносов И.С., Ясько В.Г., Жбанов Э.Ф.* Гидрогеохимические поиски рудных месторождений на площадях межгорных впадин Забайкалья // Геохимические методы поисков рудных месторождений и прогноза землетр. - Новосибирск, 1983. - С. 223-231.

23. *Макаров В.Н.* Гидрогеохимические ореолы и потоки рассеянных рудных месторождений Якутии // Гидрогеохимические методы поисков рудных месторождений. - Новосибирск, 1983. - С. 145-151.

24. *Огильви Н.А.* Некоторые вопросы теории гидрогеохимических полей // Труды ВСЕГИНГЕО. - Вып. 18. - Москва, 1959. - С. 28-34.

25. *Основы гидрогеохимических поисков рудных месторождений* // Б.А. Колотов, С.Р. Крайнов, В.З. Рубейкин и др. - М.: Недра. - 1982. - 199 с.

26. *Пономарев Е.А., Колосков В.П., Пономарева В.А.* Выявление зон новейшей тектонической активизации юго-западных окраин Украинского кристаллического щита гидрогеохимическим методом // Гидрогеохимические методы поисков рудных месторождений. - Новосибирск, 1983. - С. 142-145.

27. *Рубейкин В.З.* Об интерпретации гидрогеохимических аномалий // Докл. X конференции младших научных сотрудников, аспирантов и инженеров. - М., 1966. - С. 33-39.

28. *Смирнов Б.И.* Геология полярных ископаемых. - М.: Наука. - 1969.

29. *Смирнов С.И.* Происхождение солёности подземных вод седиментационных бассейнов. - М.: Недра, 1971. - 216 с.

30. *Соколовский Ю.А.* Экономические проблемы геологоразведочных работ. - Новосибирск: Наука. - 1974. - 116 с.

31. *Удодов П.А., Онуфриенок И.П., Паршов Ю.С.* Опыт гидрогеохимических исследований в Сибири. - Новосибирск: Высшая школа. - 1962. - 191 с.

32. *Формирование и строение ореолов рассеяния вещества в подземных водах* / В.А. Грабовников, В.З. Рубейкин, Б.Г. Самсонов, Л.М. Самсонова. - М.: Недра. - 1977. - 136 с.

33. *Фридман Я.Д.* О взаимном влиянии атомов в координационных сферах // Журнал неорганической химии. - 1961. - № 7. - С. 117-123.

34. *Хайдук Н.Г.* Многоядерные комплексные полимеры // Успехи хим., 33. - 1961. - № 9. - С. 77-83.

35. *Шварцев С.Л.* Геохимия воды зоны гипергенеза: М.: Недра. - 1978.

36. *Яцимирский К.Б., Васильев В.П.* Константы нестойкости комплексных соединений. - М.: Наука. - 1959.

37. *Bruck J.C., Street R.L.* Two-dimensional dispersion. J. of the Sanitary Engineering Division Proceedings of the American Society of Civil Engineers NSA 6, 1967, v. 93, p. 17-23.

38. *Bjerrum J., Schwarzenbach G., Sillen L.* Stability constants. Pt. 11 London, 1958, 120 p.

39. *Ogata A.* Two-dimensional steady-state dispersion in a saturated porous medium. J. Research U.S. Geol. Survey. 1976. v. 4, N 3, May-June, p. 277-284.

40. *Pourbaix M.* Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions. Brussels-London, 1966, 44 p.

41. *Smith R.M., Martell A.K.* Critical stability constants. v.3,4. Plenum Press, New York-London, 1975-76.

1892

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	3
Гидрогеохимические поля эндогенных рудных месторождений и вмещающих пород в зоне гипергенеза	5
Гидрогеохимическое поле природного объекта и основная концепция построения методики его картирования	5
Гидрогеохимические поля литологических толщ и магматических комплексов	23
Гидрогеохимические поля рудных месторождений	39
Условия формирования гидрогеохимических полей рудных месторождений	82
Физико-географические условия формирования гидрогеохимических полей	82
Влияние гидрогеологических условий на формирование гидрогеохимических полей рудных месторождений	95
Геолого-геохимические условия формирования гидрогеохимических полей рудных месторождений	114
Условия миграции элементов в гидрогеохимических полях рудных месторождений	123
Окислительно-восстановительный потенциал в гидрогеохимических полях рудных месторождений	123
Кислотно-щелочное равновесие в гидрогеохимических полях рудных месторождений	129
Условия комплексообразования (состояния элементов) в гидрогеохимических полях рудных месторождений	135
Выводы сравнительного анализа гидрогеохимических полей природных объектов	158
Прикладное значение гидрогеохимических исследований и концепция рациональной методики решения прикладных задач (на примере изучения ГХП рудных месторождений)	167
Гидрогеохимическая информация и выбор оптимального комплекса гидрогеохимических исследований при решении задач	168
Список литературы	191

5519

НЕДРА