

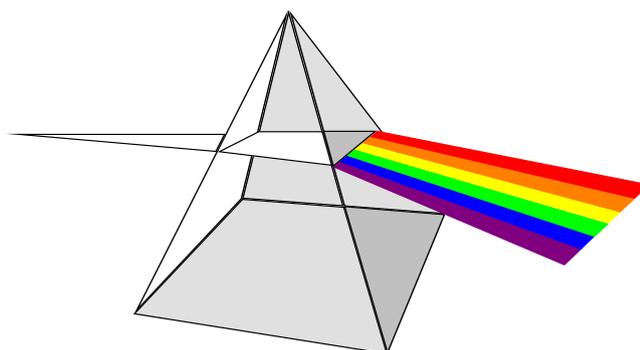
МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО  
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН

**Ташкентский государственный технический университет**

*имени Абу Райхана Беруни*

“горно-геологический” факультет

**кафедры «Геофизические методы поисков и разведки МПИ»**



**КУРБАНОВ РАХИМ Аброридович**

**ДИПЛОМНАЯ ЗАЩИТА**

*по дисциплине*

**СИНТЕЗАЦИЯ ГЕОХИМИЧЕСКИЕ И ЯДЕРНОФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ  
ПОИСКОВ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ**

<b>Руководство</b>	<b>Петросов Юрий</b>
--------------------	----------------------

Ташкент 2011

## СПИСОК

встречающихся сокращений

- АГСМ - аэрогамма-спектрометрия
- БД- -блок детектирования
- ГГМ - гамма-гамма-метод
- ГК - гамма-картаж
- ГО - гамма-опробывание
- ГЭА - гамма-экспресс- анализ
- ИП - изомерный переход
- ИП \* - измерительный пункт
- КИ- - контрольный источник
- КМ - контрольный маршрут
- МРМ - малая рудная модель
- МЭД - мощность экспозиционной дозы
- ППД - полупроводниковый детектор
- ПРКИ - метод подземной регистрации космического излучения (мюонный метод )
- ПРН - природные радионуклиды
- РКМ - радиометрическая контрольная модель
- РКС - радиометрические контрольные станции
- РМ - рабочая модель
- РРМ - рентгенорадиометрический метод
- САН - съемка способом активного налета
- СО - стандартный образец
- СП - скважинный прибор
- ФЭУ - фотоэлектронный умножитель
- ЭСА - эмиссионно-спектральный анализ
- ЯГР - метод ядерного гамма-резонанса ( Мёссбауерский метод )

## **ВВЕДЕНИЕ**

Геохимические методы прогноза, поисков, разведки и оценки месторождений полезных ископаемых являются одними из эффективных средств изучения земных недр.

В последние годы они широко применяются во всем мире. С высокой эффективностью они сочетаются с геологическими и геофизическими съемками, а затем с горными и буровыми работами на всех стадиях геологоразведочного процесса, начиная от региональных съемок обширных территорий до самых детальных работ при эксплуатационной разведке промышленных месторождений.

Геохимические методы позволяют обнаруживать полезные ископаемые по невидимым признакам с помощью тончайших средств современного анализа химического состава природных образований. Среди которых в последние годы широкое применение нашли методы ядерной геофизики, позволяющие определять низкие концентрации химических элементов не только в условиях лаборатории, но и в естественном залегании: на дневной поверхности, горных выработках различного типа и в буровых скважинах.

В связи с быстрым исчерпанием резерва легко открываемых месторождений геохимические методы приобрели важнейшее значение при поисках в слабо обнаженных, задернованных, залесённых районах, а также для выявления глубоко залегающих («слепых») и погребенных месторождений.

Появление современных геохимических методов подсказано требованиями экономики и подготовлено трудами классиков геохимии ( В.И.Вернадский, А.Е.Ферсман, В.М.Гольдшмидт и др.)

В основе геохимических методов лежат четыре важнейших положения геохимии, имеющие первостепенное прикладное значение:

- а) повсеместное распространение химических элементов во всех геосферах;
- б) непрерывная миграция ( перемещение) элементов в пространстве и времени;
- в) многообразие видов и форм существования элементов в природе;
- г) преобладание рассеянного состояния элементов над концентрированным, особенно для рудообразующих элементов.

Геохимия (относительно новая наука) создавалась в течение ряда десятилетий на стыке геологии, химии и атомной физики.

Этому способствовали, с одной стороны, огромный размах по поискам и разведке МПИ, а с другой – успехи смежных с геохимией наук.

Геохимия своими идеями, положениями и методами исследований природного вещества и природных процессов не только глубоко пронизывает современную геологическую науку и практику, но и проникает во многие, в т.ч. далекие науки (астрофизика, атомная физика, физическая химия, металлургия, география, почвоведение, биология (физиология и биохимия животных и растений) агробиология, медицина, экология и др.

Геохимия является самостоятельной отраслью естествознания и находится в цикле геолого-минералогических наук, имеющих своей задачей изучение состава, строения, свойств и истории Земли и земной коры.

Геохимия имеет свой предмет и задачи изучения, свои методы и методики исследований.

Объектом геохимических исследований (т.е. предметом изучения) являются атомы химических элементов Земли, она изучает также атомы хим. элементов и за пределами (в космических телах и образованиях). На её основе родилась новая наука космохимия.

Задач геохимии – выявить основные черты тех 93 типов атомов, которые составляют в различных сочетаниях природу во всем её многообразии.

В отличие от многих геологических наук, изучающих лишь определенный отрезок истории атомов и комплексов в природе, геохимия играет связывающую роль, она прослеживает всю историю поведения и все формы нахождения атома на Земле.

Геохимия, устанавливая связь между различными науками, синтезирует громадный фактический материал и выводы, накопленные многими науками, этим она способствует более глубокому и всестороннему изучению природных процессов.

Велико и практическое значение геохимии: тут и разрешение таких проблем, как генезис МПИ и размещение элементов и их месторождений в пространстве, что лежит в основе рациональных поисковых, разведочных и эксплуатационных работ.

Геохимия может указывать новые виды сырья для некоторых особенно редких и рассеянных элементов, не образующих часто собственных минералов и наметить пути извлечения этих элементов.

Геохимический анализ руд дает возможность установить наличие в них элементов примесей и соответственно направить переработку руд комплексно.

Содержащиеся в живом веществе элементы в малых количествах играют большую физиологическую роль, поэтому детальные геохимические исследования, а также биогеохимическое изучение растений и животных имеют большое значение для решения практических задач сельского хозяйства и даже медицины.

В геохимии выделяют большое число направлений, которые носят соответствующие названия ( геохимия: систем, геохимия океана, ландшафта, минералов; процессов, отдельных элементов, гипергенеза, осадочных пород и руд, процессов выветривания и коры выветривания, галогенеза, техногенеза, историческая геохимия и др.).

Практическое применение геохимии связано с решением многих практических проблем: здравоохранения, сельского хозяйства, охраны среды и особенно с поисками полезных ископаемых.

Прикладная геохимия получила название « Геохимические методы поисков и разведки полезных ископаемых».

В последние годы при определении и анализе химического состава природных соединений нашли ядерно-физические методы.

Современное учение о геохимических и ядерно-физических методов поисков месторождений полезных ископаемых представляет собой стройную систему знаний, отвечающую всем признакам самостоятельного раздела геологических наук: наличие собственного предмета исследований, соответствующей методики исследований и специальной терминологии.

Предметом исследований ( в прикладной геохимии) являются геохимическое поле и его локальные аномалии, обязанные своим образованиям промышленным месторождениям.

Методом исследований являются геохимические съемки с последующей геологической, геохимической и физико-математической интерпретацией полученных данных.

Выделяют следующие основные методы геохимических поисков ( литохимические по первичным и вторичным ореолам), гидрогеохимические, биогеохимические, атмогеохимические и др.).

Среди других геохимических методов выделяются шлиховая съемка. Наводные и подводные геохимические съемки, газотутные, гелиевые, каппаметрические и др. методы.

### ***Из истории развития геохимических методов***

В развитие атмохимического метода вслед за В.А. Соколовым (газовая съемка) в 60гг. для поиска ряда рудных месторождений вклад в науку внесли М.А.Карасик, Е.А.Сергеев, И.И.Степанов, А.И.Фридман, В.З.Фурсов.

Работы в зарубежных странах начаты несколько позже, в Скандинавских странах начаты в 30 гг. работы по применению биогеохимического метода ( К.Ранкама, В.Марло).

В США работы по применению геохимии начаты в 1945г. В эти же годы начаты работы в Англии, Франции, Канаде.

Из зарубежных ученых следует отметить таких ученых как:

Х.Е.Хоукс, Т.С.Ловеринг, Х.Т. Моррис, Х.Альмонд, Ж.Р.Купер, Л.С.Хафф, Б.Фултон, Дж. Уэбб, А.П.Мильман, У.Х.Гросс, Т.В.Уоррен, Р.Е.Делаво.

### **Закономерности химического состава земной коры**

Земная кора состоит из трех взаимодействующих и взаимопроникающих друг в друга геосфер, каждая из которых соответствует одному из трех физико-химических состояний вещества.

## АТМОСФЕРА

Самая внешняя оболочка нашей планеты. Верхняя граница ее проходит на высоте около 1000 км.

Она состоит из трех слоев: тропо-, страто-, и ионосфера.

По подсчетам различных исследователей вес атмосферы равен:  $P = 5 \cdot 10^{15}$  т (0,05 % от общего веса земной коры)

Атмосфера существенно отличается от других оболочек, как по составу, так и по химическим и физическим свойствам.

Для нее характерно газообразное состояние, подавляющая масса ее атомов и свободное состояние ее основных элементов (азот и кислород).

Благодаря газообразному состоянию атомы атмосферы не только свободно распространяются во всем (предоставленном им) пространстве, но и находятся в интенсивном обмене с атомами гидросферы и литосферы, чем обуславливают в них некоторые важнейшие гидрохимические процессы

Значение атмосферы в жизни Земли, а протекающих на ее поверхности процессах исключительна велика.

Особенно велико значение нижней части атмосферы – тропосферы (верхняя граница на высоте порядка 8-10 км).

Состав тропосферы (за вычетом паров воды) в весовых %

N - 75.5	O <sub>2</sub> – 23.01	Ar – 1.28
CO <sub>2</sub> - 0.04	Ne – 0.0012	Kr – 0.0003
He – 0.00007	Xe – 0.00004	O <sub>3</sub> (озон) – 0,00007
CH <sub>4</sub> - $n \cdot 10^{-5}$		

Азот, кислород, аргон составляют 99,8 % массы тропосферы.

Кроме этих элементов присутствуют значительное количество воды H<sub>2</sub>O и в ничтожных долях пары всех элементов и их соединений.

Кроме постоянных примесей, в ряде участков тропосферы установлены газы и пары, попадающие туда в результате различных геохимических и биохимических процессов: газообразные выделения вулканов, фумарол и продуктов разложения

органического вещества (  $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $CO$ ,  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $SO_2$ ,  $S_2$ ,  $Cl_2$ ,  $H_2S$ ,  $HCl$ ,  $HF$ ,  $B(OH)_3$ ,  $NH_3$ ,  $CH_4$ ,  $O_2$ ,  $Ar$ ,  $He$ ,  $Kr$  и др).

В стратосфере (верхняя граница  $H = 40-80$  км), количество  $O_2$  и  $N_2$  уменьшается, а  $H_2$ ,  $He$  и других инертных газов увеличивается.

Стратосфера постоянно переходит в ионосферу (термосферу), характеризующуюся ионным состоянием атомов.

С высоты (  $H = 600$  км) атмосфера имеет малую плотность составляющих ее частиц.

За ней идет космическое пространство.

## ГИДРОСФЕРА

- включает в себя океаны, моря, озера, речные системы, болота и воды литосфер (подземные воды).

По подсчетам различных исследователей вес гидросферы равен:  $P=1,4 \cdot 10^{18}$  т (7 % от общего веса земной коры)

Наибольшее значение в балансе гидросферы имеют воды морей и океанов (76,4 %), затем подземные воды (22,3 %) и поверхностные воды (соленые моря-озера, пресные речные воды, озера, болота и др.(1,3 % ).

Воды морей и океанов занимают 70,8 % от всей земной поверхности.

Главными элементами гидросферы являются, в %

O (85,82), H (10,72), Cl (1,89), Na (1,06), затем содержания

0,1 – 1	Mg
0.01 – 0.1	S, Ca, K
$10^{-3} – 10^{-2}$	Br, C, Sr $O_2$ и H – 96,68 %
$10^{-4} – 10^{-3}$	B, F до магния 99,78 %
$10^{-5} – 10^{-4}$	Si, Rb, Li, N
$10^{-10}$	Au
$10^{-14}$	Ra

По принятой классификации все воды земной коры делятся на классы по преобладающему аниону (гидрокарбонатные), сульфидные и хлоридные, а каждый класс разделяется на катионы (кальций, магний и натрий).

## **БИОСФЕРА**

Охватывает собой:

- нижнюю часть тропосферы,
- всю гидросферу,
- тонкий наружный слой литосферы.

Масса животного мира = 1/2000 массы растительного мира. В биосфере решающую роль играют 11 химических элементов:

(C, O, N, H, Ca, S, P, Na, K, Cl, Mg), что составляет (по К.Рамкама, Т.Сахама) по массе 99,69 % биосферы, остаток составляют «микроэлементы» (большинство из которых металлические химические элементы).

Несмотря на малое количество микроэлементов, но роль их в биосфере очень и очень велика.

Микроэлементы входят в состав органических соединений, обладающих специальными функциями (ферменты-биокатализаторы, витамины-гормоны).

Такие элементы B, Mn, Zn, C, и др. активаторы фотосинтеза во-вторых, повышают гидрофильность протоплазмальных коллоидов, в-третьих, стимулируют рост.

Другие (Mo, V, Mn, Os,) катализируют процесс фиксации азота.

Литий и цезий изменяют набухаемость, вязкость и проницаемость протоплазмы или входят в состав строения клеток (кремний).

Одним из продуктов биохимической деятельности являются почвы.

Средний хим.состав преобладающего типа почв (нормальных почв) по А.П.Виноградову.

Сумма катионов 13 хим.элементов = 99,65 % (O, Si, Al, Fe, Ca, Na, K, Mg, Ti, N, Mn, P).

Сумма всех остальных (без водорода)-0,31 %.

Согласно У.К.Рамкама 92 естественных в природе химических элементов обладают 286 стабильными и долгоживущими хим.изотопами.

## КЛАРКИ И КЛАРКИ КОНЦЕНТРАЦИЙ

Для характеристики поведения отдельных элементов в Земле и земной коре важно знать КЛАРКИ КОНЦЕНТРАЦИЙ (КК)

КЛАРКИ КОНЦЕНТРАЦИЙ (КК) – отношение содержания данного элемента в породах, первичных и вторичных ореолах, а также с других образованиях земной коры к кларку литосферы (или к кларку ее части – кислых изверженных пород, основных, осадочных и т.д.)

Величина (КК) дает представление о степени концентрации элемента в данной геохимической системе.

Чем меньше (КК), тем больше возможностей в природе для образования концентраций, тем больше генетических типов месторождений.

Так, например, КК железа в рудах не превышает 10... поэтому известно много способов концентрации железа – осадочные, сидеритовые, латеритовые, озерные руды, железные шляпы, сульфидных МПИ, железистые кварциты, железо-марганцовые конкреции и т.п.

То же можно отнести к Al, Ca, Mg, Na, K, P, и т.д.

Но уже для цинковых и свинцовых руд, кларк концентрации которых в рудах часто превышает 1000, возможность образования месторождений ограничена.

Еще меньше возможностей для концентрации элементов при КК более  $10^5$  (Hg, Sb).

Кларки Концентрации элементов в бедных и богатых рудах

Таблица 1.

<i>Кларки Концентрации</i>	Бедные руды	Богатые руды
$10^0 - 10^1$	Fe	Mg, K
$10^1 - 10^2$	Mn, Co, V	Fe, Zn, Ti, Na, Ca
$10^2 - 5 \cdot 10^2$	Cu, Ni, U, Ta	Mn, V
$5 \cdot 10^2 - 10^3$	Pb	Tr, Ba, C
$10^3 - 10^4$	Sn, Mo, W, Au, Pt	Cr, Pb, Co, U, Ta,
$10^5$		Cl Sb, Hg

Словом, низкие КК элементов в рудах увеличивают количество «способов концентрации», т.е. генетических типов рудообразования.

Это с одной стороны расширяет возможность обнаружения рудных месторождений, а с другой – сильно затрудняет поиски, т.к. приходится затрачивать много сил и средств на оценку перспективности рудопроявления.

Кларки и Кларки Концентрации во многом определяют содержание элементов в природных водах и способ их осаждения.

Так высокие кларки Ca, Mg, Na, K и соответственно высокие концентрации в водах создают возможность их осаждения в результате испарения вод.

Малые кларки рубидия, цезия, бериллия определяют столь низкие концентрации их в водах, что для осаждения и минералообразования данных металлов «механизм испарения» не имеет существенного значения.

Поэтому известны эвапоритовые (химические осадки выпадающие на дно при пересыщении) Na, Mg, Ca..., а Cs и Be нет, хотя по химическим свойствам и интенсивности миграции они аналогичны первым.

От кларка зависит и способность элемента к образованию.

Чем меньше кларк элемента, тем меньше число его минералов (хотя прямой зависимости здесь и нет), ибо способность к минералообразованию во многом определяется химическими свойствами элемента.

Это явление справедливо как для гидросферических систем, так и для газовых и расплавленных систем.

Для того, чтобы судить о способности элемента к минералообразованию, недостаточно знать число минералов, надо учитывать еще его кларк.

А.С.Поваренных (акад. АН Р Ук, выпускник СазПИ) ввел понятие о коэффициенте видообразования.

$$\text{Коэффициент видообразования (КВ)} = \frac{\text{Число минеральных видов}}{\text{кратному кларку}}$$

Наибольшей способностью к самостоятельному минералообразованию обладают элементы, образующие соединения с неионной связью. К их числу, в частности, относятся халькофильные элементы (с характерным самородным состоянием).

Действительно высокой способностью к минералообразованию обладают Au, Bi, Te (при ничтожных кларках порядка  $n \cdot 10^{-7}$  они образуют единицы или даже десятки самостоятельных минералов).

Если бы у натрия и кальция были бы подобные кларки, то у них не было самостоятельных минералов (например, Ra, Rb, Cs).

А.С.Поваренных ввёл понятие коэффициент концентрации

$$\text{КК}_0 = \frac{\text{Атомное содержание элемента в минерале}}{\text{Атомный кларк}}$$

Проф.А.И.Перельман предпочитает пользоваться величиной предельного кларка концентрации (ПКК)

$$\text{ПКК} = \frac{\text{Весовые проценты}}{\text{весовые кларки литосферы}}$$

Для распространённых элементов (ПКК) и (КК) близки, но для редких – очень часто сильно различаются.

Различие это объясняется следующим:

а) рудообразование часто происходит в результате заполнения рудным минералом пустот в породе – пор, трещин, и т.д.(вкрапленные, прожилково-вкрапленные руды).

Здесь содержание в руде значительно меньше, чем в рудном минерале.

Рудообразование обычно сопровождается концентрацией не одного. А нескольких минералов, что также снижает содержание полезного элемента в руде.(вместе с рудными минералами присутствуют и жильные (кварц, кальцит, барит)).

Поэтому максимальное содержание элементов в руде приближается к ПКК и достигается в тех случаях:

1 рудообразование осуществляется в значительных полостях (крупные трещины);

2 из рудоносных растворов осаждаются исключительно рудные минералы (такие условия характерны для накопления натрия, хлора, серы, кальция, углерода, железа и др. и не характерны для редких элементов)

содержание химического элемента в данной геохимической системе зависит как от его химических свойств, определяющих способность к концентрации, так и от его распространенности в земной коре.

/химические свойства элементов связаны с электронным строением атома (главным образом строением валентных оболочек), а кларки элементов в первую очередь определяются строением атомного ядра.

### ***ГЕОЛОГО-ЭКОНОМИЧЕСКОЕ ПОНЯТИЕ О МЕСТОРОЖДЕНИИ ПОЛЕЗНОГО ИСКОПАЕМОГО***

МПИ – природное скопление полезного ископаемого, которое в количественном и качественном отношении может быть предметом промышленной разработки при данном состоянии техники добычи и в данных экономических условиях.

К МПИ предъявляется ряд требований:

1. наличие значительных запасов минералов;
2. относительно высокое содержание полезных компонентов;
3. возможность эксплуатации месторождения на выгодных экономических

условиях.

Месторождения полезных ископаемых подразделяются на:

- рудные (в основе металлические);

- не рудные (неметаллические: слюда, асбест, графит, фосфорит, каменная и калийная соли.)

Минеральные скопления с небольшими запасами или бедными рудами называются – рудопроявлениями

/В случае усовершенствования техники добычи и извлечения полезных компонентов рудопроявления переходят в разряд месторождений.

По генезису (происхождению) различают:

- a) эндогенные (гипогенные, т.е. глубинные);
- b) экзогенные – осадочные, гипергенные (поверхностные);
- c) метаморфогенные.

Требования к руде постоянно снижаются:

Раньше (в начале XX века) медные руды имели концентрацию более 5 % меди, в настоящее время их концентрация снижена до 0,4 %.

Часто поля концентрации, в которой содержание элементов достигает величин, допускающих их эксплуатацию называется *рудным телом* (или залежь ПИ), а само вещество с кондиционным содержанием называется – *рудой*. Остальная часть поля концентрации – называется *первичным ореолом*. Граница между ними определяется требованиями промышленности, т.е. принадлежит к категории экономических.

## **МИГРАЦИЯ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ в ЗЕМНОЙ КОРЕ**

**Геохимия как наука изучает движение химических элементов в пространстве и во времени.**

**Атомы хим. элементов находятся в непрерывном движении, проходя через различные формы состояния вещества, определяемые термодинамической обстановкой среды.**

**Примером являются следующие состояния: магматического расплава, кристаллического вещества, водного раствора, живого организма, рассеяния и т.д.**

**Современное распределение атомов различных элементов на земле отличается от распределения их в прошлом, иным оно будет и в будущем.**

Так из определенного магматического расплава с характерным для него химическим составом на определенной стадии образуются горные породы и гидротермальные месторождения с особым химическим составом, отличным от состава самой магмы.

В результате геологических процессов эти породы и гидротермальные МПИ попадают в термодинамическую обстановку земной поверхности, т.е. условия отличные от условия образования.

Здесь они становятся неустойчивыми и, стремясь приспособиться к новой обстановке, претерпевают как физические, так и химические изменения, в результате которых получают продукты по составу отличные от исходных горных пород и от жильных месторождений (каолин, гидраты железа и алюминия, карбонаты, сульфиды и т.д.)

Количественные изменения с атомами и системами происходили до тех пор, пока не приводили к качественно новым состояниям, к образованию столь различных ассоциаций элементов.

Перемещение химических элементов в земной коре, ведущее к их рассеянию или концентрации получило название миграция.

Этот термин «Миграция химических элементов» ввел в практику (в геохимию) акад. А.Е.Ферсман (1923 г.).

Миграция ведет к изменению концентрации элемента в данном участке увеличивая ее (если миграция направлена в сторону данного участка) или, уменьшая (если миграция направлена в сторону данного участка).

Так миграция растворов цинка и свинца в данную трещину может привести к образованию Zn и Pb месторождения с высокой концентрацией элемента.

Наоборот, поверхностные процессы поведут к выносу Pb и цинка из данного месторождения, т.е. к их рассеянию.

Вопросы миграции элементов относятся к важным проблемам петрографии, минералогии, учения о рудных месторождениях, почвоведения... но каждая из этих наук интересуется лишь одним ограниченным участком на данном и сложном пути атома.

Изучение миграции атома в течении всей его истории на земле – это задача геохимии.

**Миграция хим. элементов составляет содержание геохимических процессов и приводит к перемещению атомов в пространстве, к изменению. Взаиморасположения и характера связи друг с другом и изменению их количественных соотношений.**

**Миграция атомов химических элементов происходит как в жидких (более или менее подвижных системах: магматические расплавы и растворы, поверхностные растворы и т.д.), так и в виде газообразной фазы (газы атмосферы, вулканические газы, радиоактивные газы), реже в твердых минеральных массах (явление диффузии атомов в породах и др.).**

**Миграции многих химических элементов способствует жизнедеятельность организмов и человека.**

**Миграция хим. элементов в земных условиях осуществляется в атомной (инертные газы, пары ртути и др.), ионной (растворы, частью расплавы и коллоидные системы), молекулярной (растворы, силикатные расплавы), или коллоидной, а также грубодисперсной (обломки пород и минералов) форме.**

**Химические элементы различаются между собой по миграционной способности, т.е. по интенсивности перемещения в геохимических процессах.**

**При этом миграционная способность элемента может меняться в зависимости от термодинамических условий среды.**

**К числу активных мигрантов относятся химические элементы легко мигрирующие в широком диапазоне термодинамических условий, имеющих в пределах земной коры.**

**Атомы этих элементов свободно перемещаются как в магматических расплавах, так и в растворах, в т.ч. зоны гипергенеза (поверхностные процессы, происходящие в атмосфере, гидросфере и в верхней части литосферы).**

**Активные мигранты – галогены, щелочные металлы и др.**

**Неактивные мигранты – элементы группы платины – они мигрируют в узком диапазоне термодинамических условий.**

**/ Большая часть хим. элементов земной коры – активные мигранты. /**

**Миграция химических элементов вызывается бесконечным количеством факторов, которые (согласно Е.А.Ферсману) условно можно разделить на две группы:**

**1) внутренние факторы, связанные со свойствами атомов и их соединений;**

**2) внешние факторы, определяющие обстановку, в которой находится атом.**

Такое деление не является совершенным: с одной стороны внутренние факторы (свойства атомов) могут проявляться лишь при наличии тех или иных внешних условий, с другой стороны – относить фактор к той или иной группе можно лишь условно.

### **Внутренние факторы миграции.**

**Согласно А.Е.Ферсману можем выделить:**

- 1) свойства связи;**
- 2) химические свойства соединений;**
- 3) энергетические свойства ионов;**
- 4) гравитационные свойства;**
- 5) радиоактивные свойства атомов**

#### **Свойства связи**

Свойства связи заключается в способности элемента или его соединения противостоять силам направленным к разобщению его атомов (атомов, молекул). Эти условия иногда могут быть просто механическими, они ведут к измельчению и истиранию (что происходит на поверхности при образовании россыпей Au, Pt, SnO<sub>2</sub>, CaWO<sub>4</sub> (шеелита)).

Свойства эти тесно связаны с энергией кристаллической решетки.

Так, наибольшей механической прочностью обладают соединения с высокой энергией, т.е. соединения высоковалентных катионов Si<sup>4+</sup>, Sn<sup>4+</sup>, W<sup>6+</sup>.

Как универсальный фактор действует теплота, которая ослабляет связи и приводит в конце концов к изменению агрегатного состояния: твердое кристаллическое вещество – жидкое – газообразное – молекулы – атомы – ионы...

Первые два обычны для Земли, а вторые (3,4) характерны для Солнца.

**В отношении термических свойств все элементы можно разбить на несколько групп:**

**А) летучие газы (He, Ar, N, O), низкие температуры плавления, легкомигрирующие...**

**Б) подвижные металлоиды (P, Cl, F, S, J) с другими элементами дают легколетучие соединения.**

**В) щелочные и щелочноземельные металлы – легко дают устойчивые труднолетучие окислы и галойдные соединения.**

**Г) летучие металлы (Hg, Jn, Te, Vi) мигрируют в элементарном виде.**

**Д) обычные металлы (Fe, Ni, Co, Cu, Pb) с температурой кипения 2000-3000 °С нелетучие в условиях земной коры, но находящиеся в парообразном состоянии в звездной атмосфере.**

**Е) наиболее труднолетучие элементы (Р-группы, вольфрам, С) миграция происходит в том случае, если они не образуют стойких соединений.**

## **1. Химические свойства соединения**

**Миграционная способность определяется не столько свойствами простых атомов, сколько характером их соединений.**

**Возможны из 93 хим. элементов астрономическое число комбинаций, но на земной коре известны порядка 4000 минералов. Это ограничение определяется неодинаковой устойчивостью различных соединений при заданных условиях.**

**Химические свойства элементов играют ведущую роль при миграции элементов в земной коре.**

**Миграция элементов осуществляется, главным образом, в жидкой фазе: расплавы, подкритические и гидротермальные водные растворы.**

**/Миграция элементов в газовой и твердой фазах играет подчиненную роль./**

Во всех случаях характер и пути миграции зависят от устойчивости мигрирующих соединений в конкретных физико-химических условиях.

Большинство твердых МПИ образовано в результате концентрации химических элементов из водных растворов.

Чтобы лучше осуществлялась миграция – соединения элементов должны быть миграционно-устойчивыми.

Растворы непрерывно взаимодействуют с окружающими породами, насыщаясь главными элементами этих горных пород содержат легколетучие компоненты (Cl, F, CO<sub>3</sub>).

В результате взаимодействия (химических реакций) могут образовываться труднорастворимые соединения, выпадающие из растворов в виде минералов.

Свойства химических соединений определяются свойствами составляющих атомов и характером химической связи между ними.

У природных соединений распространены ионные и ковалентные связи.

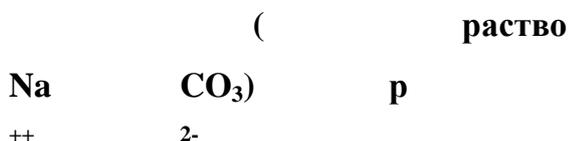
Характерной особенностью соединений с ионной связью является их способность к диссоциации в водных растворах.

В водных растворах мигрируют диссоциированные ионы:



(твердая фаза)

Соединения с ковалентной связью мигрируют в связанной форме в виде комплексных ионов или комплексных радикалов



## Энергетические свойства ионов

Акад. Ферсман в качестве отдельно фактора миграции рассматривает электростатические свойства атомов, определяющие хим. свойства элемента.

Важным электростатическим свойством является величина той энергии, которую нужно приложить, чтобы превратить нейтральный атом в заряженный ион, т.е. потенциалы ионизации хим. элементов.

Роль потенциалов ионизации атомов хим. элементов для процессов миграции ( по Ферсману) следующая:

- 1) Атомы с близкими потенциалами ионизации обладают сходными свойствами миграции (К, Na, Li, Rb, Si, Ge);
- 2) Атомы и ионы, строящие решетки одинакового типа, сходны по миграционным свойствам;
- 3) Сходство радиусов атомов и ионов хим. элементов обуславливает (при прочих равных условиях) сходство путей миграции.

Рассматривая миграцию хим. элементов в зависимости от величины атомных и ионных радиусов А.Е.Ферсман отмечал:

...что атомы и ионы слишком большим более  $1,60 \text{ \AA}$  - ( $\text{Cs}^{4+}$ ,  $\text{S}^{-2}$ ,  $\text{Cl}^{-1}$ ,  $\text{Br}^{-1}$ ,  $\text{Te}^{2-}$ ,  $\text{J}^{-1}$ , Ne, Ar, Kr, Xe) или слишком малыми (менее  $0,40 \text{ \AA}$ ) ( $\text{C}^{4+}$ ,  $\text{B}^{3+}$ ,  $\text{N}^{+5}$ ,  $\text{Be}^{2+}$ ,  $\text{S}^{6+}$ ,  $\text{Se}^{6+}$ ,  $\text{P}^{5+}$ ,  $\text{Cr}^{6+}$ ) радиусами обладают и повышенной способностью к миграции и перераспределению (при прочих равных условиях).

В.М.Гольдшмидт (Норвегия) считал, что атомы и ионы, отличающиеся по радиусам от норм (средних величин) накапливаются по преимуществу в конечные стадии кристаллизации магматических расплавов и играют незначительную роль в начальные стадии кристаллизации.

Это положение может быть иллюстрировано гранитными пегматитами, где в низкотемпературной стадии их образования накапливаются элементы с очень малыми (Be, V) и очень высокими (Rb, Cs) величинами радиусов иона.

## **Гравитационные свойства атомов**

**Масса атома определяет его миграционные свойства...**

**Все земные процессы миграции элементов идут (в первую очередь) под влиянием сил мирового тяготения, распределяющих элементы в направлении концентрации более тяжелых атомов в центре космических тел и более легких в наружных частях или за ее пределами.**

**Считается, что такие минералы (хромит, оливин, пироксены) имеют относительно большой удельный вес по сравнению с полевыми шпатами и кварцем и осаждаются под влиянием сил тяжести на дно магматического очага и там образуют породы соответствующего состава.**

**Давно известно, что континенты в земной коре сложены (главным образом) легкими породами, чем подстилающие их породы.**

**В центральных частях Земли (вероятнее всего) находятся железо и никель, самые тяжелые элементы из числа наиболее распространенных.**

**Однако не всегда наиболее тяжелые элементы и даже их соединения подчиняются гравитационным свойствам.**

**Например, для таких элементов (Nb-41, Ta-73, Zr-40, Hf-72, W-74, Mo-90, U-92) характерна связь их преимущественно с кислыми магмами, т.е. с породами относительно легкими.**

**/В распространении малораспространенных хим. элементов гравитационные свойства не играют, по-видимому, определяющего значения/**

**В гипергенных процессах гравитационные свойства не столько отдельных элементов, сколько их соединений имеют важное значение для миграции.**

**Многие элементы, образующие тяжелые и механически прочные соединения (Au, алмаз SnO<sub>2</sub>, циркон, топаз, шеелит, рутил, илменит...)**

способны к образованию концентраций, связанные с гравитационными свойствами этих соединений.

Под действием сил гравитации происходит снос вещества при процессах денудации, отложения в водных бассейнах, дифференциации по удельным весам минералов при кристаллизации горных пород из магматических расплавов.

#### **Радиоактивные свойства атомов**

При радиоактивном распаде ядер атомов образуются новые. Так например, легкомигрирующие атомы инертных газов – гелий и эманации, в отличие от трудномигрирующих, как Рb.

Способность самопроизвольного распада - это свойство многих элементов (если не всеобщее свойство материи, т.е. всех химических элементов).

Весьма вероятно, что радиоактивность является еще более распространенным свойством, если не всеобщим свойством веществ.

Обнаруживать это явление стали с введением в практику масс-спектрометров, разделяющих изотопы.

Необходимо помнить об исключительном значении радиоактивности, как внешнего фактора миграции, поскольку выделяемая при радиоактивных процессах энергия (может служить) и является одной из основных причин миграции и всех других элементов.

#### **Внешние (термодинамические) факторы миграции**

К главнейшими из них относятся:

1. Температура;
2. Давление;
3. Химический состав среды миграции;
4. Сорбционные силы и т.п.

**Температура является одним из самых главных факторов миграции.**

**Основным условием хода геохимических процессов является понижение температуры, явление вторичного разогрева при метаморфических процессах носят локальный характер.**

**Температура определяет подвижность и агрегатное состояние вещества (физико-химические фазы), скорость химических реакций, скорость и последовательность кристаллизации из расплавов и растворов, дифференциацию элементов по их критическим температурам.**

**Очень высокие температуры центральных частей звезд разрушают легкие ядра U, Be, B – они как бы сгорают в результате ядерных реакций, чем отчасти можно объяснить их дифференциацию в космосе.**

**Колебания температуры во Вселенной велики и с этим связаны огромные амплитуды и разнообразие вызванных ими явлений миграции.**

**В космосе встречаются сочетание очень низких температур (близких к абсолютному нулю и очень высоких (в звездах)).**

**В земной коре температура колеблется от 1500 и выше °C в магматических расплавах и в глубинных частях земной коры и до –85 °C на поверхности литосферы (Антарктида).**

**Давление наиболее сильно сказывается на миграции хим. элементов при его резких изменениях.**

**Например, над магматическим очагом вследствие появления тектонических разломов.**

**Связанное с этим выделение летучих компонентов дает начало деятельности пневматолитов-гидротермальным процессам и интенсивной миграции элементов из магматического очага в окружающую среду.**

**Колебание давления тесно взаимосвязаны с колебаниями температуры.**

**Давление также влияет на температуру плавления и кипения хим. элементов /Например, с увеличением давления на 1 атм., температура плавления железа повышается на 0,011 °C./**

Значительные колебания температуры и давления и их соотношение определяют изменение физического состояния элементов, при котором происходит явления взаимной миграции элементов: расплавление, растворение, отщепление газовой фазы или наоборот, кристаллизации, сжижения, являющиеся важным условием миграции хим. элементов.

Химический состав среды является важнейшим внешним фактором, определяющим особенности миграции, концентрации и рассеяния хим. элементов в природных растворах и расплавах в условиях земной коры.

/ Например, морфологические особенности минералов зависят от условий их образования/

Пример, - из растворов с резким преобладанием  $\text{Ca}^{2+}$  над  $\text{F}^{1-}$  образуется флюорит с октаэдрическим обликом кристаллов, при более менее одинаковом соотношении  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{F}^{1-}$  с кубическим обликом и т.д.

$(\text{MoO}_4)^{2-} + \text{H}_2\text{S}$	Минералообразование в результате ионного обмена, приводящего к образованию труднорастворимых соединений.
$-\text{MoS}_2$	
$(\text{ReO}_4)^- + \text{H}_2\text{S} -$	
$\text{ReS}_2$	
$(\text{VO}_4)^{3-} + \text{H}_2\text{S} -$	
$\text{V}_2\text{S}_3$	

### Сорбционные силы

Большую роль в миграции играют коллоиды и др. вещества обладающие сорбционными свойствами.

Под сорбцией (сорбция) понимают явления (процессы) поглощения коллоидом тех или иных веществ.

**Адсорбция – поглощение коллоидом из раствора веществ, которые уменьшают поверхностную энергию данного коллоида.**

**Абсорбция – поглощение всей массой коллоида.**

**Причина сорбции – в ненасыщенности электростатических связей ионов поверхности вещества.**

**Сорбируются ионы противоположного знака.**

**Пример, отрицательных коллоидов – глины, коллоиды  $MnO_2$ , положительные – гидраты окиси железа и гидрозоль кремнезема.**

**В связи с явлением сорбции на пути миграции создаются геохимические барьеры, препятствующие миграции хим. элементов.**

### **Выветривание**

**Процессы выветривания представляют собой сложный комплекс явлений, состоящих из механической дезинтеграции и химического преобразования вещества (в основном разложения и превращения более сложных соединений в более простые, менее окисленных в более окисленные и часто более растворимые).**

**Процессы выветривания (в основном) зависят от степени влажности и температуры и связанного с ними развития растительности, продукты разложения которой во влажном умеренно жарком или прохладном климате образуют почвенные кислоты (гуминовые, фульвокислоты) активно участвующие в химических процессах выветривания.**

**Глубинные минералы и слагаемые ими породы в условиях земной поверхности становятся неустойчивыми и стремятся перейти в более устойчивые соединения в данных физико-химических условиях.**

**Согласно (Г.Тиррелю) процессы разложения горных пород и минералов состоят из: растворения, окисления, гидротации и карбонатизации.**

Химическими агентами выветривания служат вода, как растворитель и оказывающее гидролизующее действие, а также кислород, небольшие количества озона ( $O_3$ ) и вода, углекислота  $CO_2$  с водой, дающая  $H_2CO_3$ .

Результатом этих процессов являются растворимые вещества, нерастворимые осадки – измененные минералы.

Процессам выветривания способствуют трещиноватость горных пород и структура.

Крупнозернистые породы выветриваются легче, чем мелкозернистые.

В полярных условиях и условиях безводных пустынь процессы дезинтеграции преобладают над процессами химического выветривания, в условиях же теплого влажного климата резко преобладают процессы выветривания.

Процессы выветривания протекают непрерывно, пока первоначальная порода полностью не превратится в продукты выветривания.

Они начинаются гидролизом: выщелачиванием катионов  $K$ ,  $Na$ ,  $Ca$  и замещением их водородом.

Скорость выветривания зависит от ряда факторов:

1. Химический состав выветривающейся породы;

Очень легко выветриваются известняки ( $CaCO_3$ ), которые в водах, содержащих углекислоту, медленно растворяются, образуя легко растворимый бикарбонат кальция. (таким образом образуются карстовые пустоты).

Наиболее трудновыветриваемыми минералами являются: циркон ( $Zr(SiO_4)$ ), рутил ( $TiO_2$ ), корунд  $Al_2O_3$ , шпинель  $MgAlO_4$ , кассетерит  $SnO_2$ ... с трудом выветриваются гранат, ильменит  $FeTiO_3$ , магнетит, монацит  $(La, Ge, Nb)PO_4$ .

Пироксены выветриваются легче полевых шпатов: натриевые плагиоклазы труднее кальцевых и калевого (полевого шпата).

Железистые слюды выветриваются легче магниальных, биотит легче мусковита.

2. Присутствие изоморфных примесей в минерале, которые могут играть роль катализатора в процессе выветривания, окисления и растворения.

Так богатая Fe, Mn, Cd – сфалерит (ZnS) выветриваются заметно быстрее, чем зелено-желтые клейфаны (разновидность сфалерита). Не содержащие примесей.

3. Парагенетическая ассоциация минералов.

Это прежде всего характерно для сульфидов, присутствие которых может ускорить или замедлить окисление других.

Денудация (лат. «обнажение»)

/снос, удаление продуктов выветривания)

Совокупность процессов сноса и переноса (водой, ветром, льдом, непосредственным действием силы тяжести) продуктов разрушения горных пород в пониженные участки земной поверхности, где происходит их накопление.

В настоящее время (по наблюдениям ученых) современная глобальная денудация заметно возрастает.

Кроме естественных причин, вызывающих действие экзогенных рельефообразующих сил; в большей степени денудирует сушу своей нарастающей деятельностью и само человечество, существенно изменяя облик планеты.

Поверхность суши постоянно изменяется в планетарном масштабе, благодаря действию многих факторов:

- 1) Речной сток (взвешенные наносы, растворимые вещества);
- 2) Ветер, выносящий и приносящий разные вещества;
- 3) Селевые потоки, оползни и обвалы;
- 4) Морской прибой;
- 5) Вынос минералов веществ с суши в океаны при выветривании горных пород;

- 6) Принос вещества из космоса;**
- 7) Техногенная денудация (добыча и использование минерального сырья).**

**Эндогенные геохимические ореолы** представляют собой окаймляющие рудные тела и месторождения зоны распространения химических элементов, привнесенных рудными растворами в процессе рудообразования.

Такие зоны характеризуются повышенным (сейчас доказано и пониженным) содержанием элементов по сравнению с их содержанием в первичных рудовмещающих породах.

Первичные (эндогенные) геохимические ореолы рудного месторождения или рудного тела представляют собой околорудное пространство, обогащенное или обедненное рядом химических элементов в результате их привноса или перераспределения в процессе рудообразования.

Вокруг рудных тел и МПИ формируются ореолы, как привноса так и выноса химических элементов; установлено, что ореолы привноса более распространены. Они (как правило) обладают большими размерами и поэтому более важные, в практическом отношении.

Практическое значение ореолов привноса – они образуются типоморфными для рудных тел хим. элементами, т.е. служат прямыми индикаторами.

Первичные ореолы морфологически представляют собой своеобразные «чехлы» боковых и перекрывающих месторождение пород, характеризующиеся повышенным содержанием главных и парагенетически с ними связанных химических элементов из состава месторождения.

Образование этих ореолов непосредственно связано с формированием самих месторождений под влиянием общих рудообразующих процессов.

Геохимические ореолы являются сложными геологическими образованиями, имеющими свои специфические параметры и признаки.

Параметры ореолов определяются в основном геохимическими, минералогическими, структурными и др. особенностями рудных тел.

Основными параметрами эндогенных (первичных) геохимических ореолов являются элементный состав, концентрация химических элементов, форма, размеры, зональность и др.

Элементный состав. Изучение эндогенных геохимических ореолов показало почти полное их сходство не только по основным рудообразующим элементам, но и по элементам, входящих в состав руд в виде незначительных примесей.

*/Это сделано на основе изучения рудных тел различных типов/*

Некоторые хим. Элементы были обнаружены в составе эндогенных геохимических ореолов, но не были зарегистрированы в составе рудных тел: это высоколетучие фтор, йод, отчасти хлор и бром.

В связи с тем, особенности распределения хим. элементов в пределах конкретных регионов различаются довольно существенно, выделяют геохимически однородные и характеризующиеся определенными ассоциациями хим. элементов, качественно единых, но количественно разнящихся по уровню содержания отдельных элементов и соотношением между ними.

Своеобразие сочетания элементов в пределах определенной геохимической провинции является результатом исторического развития конкретного участка земной коры и отличает данную геохимическую провинцию от соседних регионов и от распределения элементов, свойственного литосфере в целом.

В пределах каждой конкретной геохимической провинции различным, ограниченным по площади геологическим образованиям (интрузивные массивы, эффузивные серии, метаморфические или осадочные свиты пород и т.п.) свойственны свои особенности распределения химических элементов.

Специфические особенности распределения химических элементов присущи также продуктам гипергенного (поверхностного) разрушения горных пород, природным водам, почвам и произрастающим на них растениям.

Особенности распределения хим. элементов в горных породах, незатронутых какими-либо рудообразующими процессами, а также в рыхлых отложениях, водах и растениях, на хим. состав которых не

влияют экзогенные или эндогенные рудные концентрации, определяют местный геохимический фон (т.е. местное нормальное поле).

Ка правило местный геохимический фон отличается от кларков не более, чем в единицы раз.

/ Когда говорят о кларке элемента в литосфере, гидросфере или атмосфере, подразумевают, среднее его содержание для каждой из этих геосфер.

В случае натурального фона обычно ограничиваются относительно небольшим районом, представляющим в геологическом отношении единое целое /.

Сходство элементного состава рудных тел и ореолов позволяет сделать вывод: что такие ореолы являются прямыми поисковыми признаками рудных тел, а хим. элементы, входящие в их состав элементами-индикаторами оруденения.

Подобная закономерность имеет большое значение при поисках скрытых рудных тел, т.к. позволяет по составу хим. элементов, образующих аномальные концентрации выявлять геохимические аномалии, обусловленные эндогенными ореолами и устанавливать качественный состав рудных тел, около которых эти ореолы образовались.

/ Граница между рудным телом и его первичным ореолом принадлежит к разряду экономических категорий и не имеющих строгого геохимического смысла /.

Однако не все элементы-индикаторы имеют одинаковое значение для оценки геохимических аномалий.

Это обуславливается особенностями процесса рудоотложения и первую очередь его стадийностью, вызывающий зональность строения рудных тел.

Первичная зональность делится на пульсационную (выделил акад. С.С. Смирнов) и зональность отложения (чл. корр. Билибин Ю.А.)

Пульсационная зональность обусловлена неравномерным распределением минеральных ассоциаций разных стадий минералообразований.

Такая зональность может наблюдаться как в отдельных рудных телах, так и в группе рудных тел.

Зональность рудоотложения выражается в постепенном изменении содержания хим. элементов по падению рудных тел или в каком-либо другом направлении.

Проявляется она в каждом рудном теле, образовавшемся в одну стадию рудоотложения.

Эти закономерности рудоотложения и определяют различное значение элементов-индикаторов.

*/ Хим. элементы, выделившиеся в рудном теле в ту же стадию, что и основные рудообразующие элементы, будут является более надежными индикаторами и поэтому называются прямыми элементами-индикаторами/*

Хим. элементы, выделившиеся в стадии, предшествующие стадии отложения основных рудных элементов (или в последующие) могут косвенно указывать на наличие в рудных телах промышленно ценных элементов. Это косвенные элементы-индикаторы. /

Концентрация химических элементов. Эндогенные геохимические ореолы отличаются более низкими по сравнению с рудными телами концентрациями элементов.

Концентрация хим. элементов в ореолах колеблется в широких пределах. Максимальная концентрация для преобладающего большинства хим. элементов устанавливается в рудных телах. (и в непосредственной близости от них).

По мере удаления от рудного тела их концентрация уменьшается, до фоновых содержаний.

Нижним пределом элемента в ореоле является его фоновая концентрация, а верхним – концентрация в рудном теле.

Лишь для ограниченного числа элементов в ореолах могут быть установлены более высокие по сравнению с рудными телами концентрации, что является следствием зонального развития ореолов.

Распределение хим. элементов в первичных ореолах весьма неравномерное.

/ Об этом свидетельствуют графики распределения элементов, где пики перемежаются с провалами. Сопоставление графиков с геологической документацией говорят, что максимальные концентрации совпадают с трещинами и зонами повышенной трещиноватости горных пород. /

Из-за неравномерного распределения хим. элементов при определении интенсивности ореолов пользуются средним содержанием элементов.

Для характеристики контрастности ореола можно использовать коэффициент аномальности.

$$K_{ан.} = \frac{C_{(среднее \_ содержание \_ х.э. \_ по \_ ореолу)}}{K_{ф.} \_ (среднефоновое \_ содержание)}$$

Форма эндогенных ореолов, как правило, сложная, часто близкая к форме рудных тел.

В вертикальном разрезе ореолы, образующиеся вокруг крутопадающих тел по форме напоминают пламя свечи.

В таких случаях они более-менее симметричны.

При пологом залегании р. тел форма ассиметрична (с преимущественным развитием в висячем боку рудного тела).

В плане эндогенные геохимические ореолы имеют овальную форму, вытянутую по простиранию рудного тела.

Форма ореолов существенным образом зависит от структурных особенностей участков их развития.

На участках с интенсивной трещиноватостью рудовмещающих пород развиваются сложные по форме ореолы, отличающиеся многочисленными ответвлениями и прочими усложнениями.

Размеры являются важными параметрами ореолов, чем больше ореолы, тем эффективнее они могут быть использованы для обнаружения рудных тел и МПИ.

Размеры ореолов весьма различны. Вертикальная протяженность эндогенных ореолов отдельных элементов-индикаторов над крутопадающими телами в ряде случаев превышает первые сотни метров.

Размеры ореолов в плане значительно превышают размеры рудных тел.

В отдельных случаях около р. тел определенных типов выявляются незначительные по размерам ореолы. (Например, кварцево-рудные жилы, окаймленные незначительными по размерам ореолами рудных элементов.)

Зональность эндогенных ореолов.

Различают вертикальную и горизонтальную.

Горизонтальная зональность является следствием различий в ширине и протяженности ореолов отдельных элементов-индикаторов в плане.

Вертикальная зональность обусловлена различиями в распределении элементов в вертикальном разрезе, при этом одни элементы накапливаются в надрудных частях ореолов, а другие – в подрудных.

Иллюстрацией вертикальной зональности служат графики изменений по вертикали параметров ореолов (средние содержания, продуктивности и пр.), а также величины их отношений.

Для количественной оценки вертикальной зональности можно пользоваться коэффициентом контрастности, представляющим собой отношение величин соответствующих параметров в надрудных и подрудных его частях.

Значение коэффициента контрастности, превышающее 1, свидетельствует об избирательном накоплении рассматриваемого элемента в верхних частях ореолов. Такая зональность называется прямой.

Есть и обратная (при  $K_k < 1$ ).

## ***ВТОРИЧНЫЕ ОРЕОЛЫ***

Вторичные ореолы рассеяния представляют собой участки рыхлых образований, непосредственно тяготеющие к выходам месторождений и характеризующиеся

повышенным содержанием главных или парагенетически связанных с ними химических элементов из состава месторождения и его первичного ореола.

Протяженность вторичных ореолов по простиранию определяется размерами залежей, а ширина 30-50 м.

Максимальное содержание десятые доли процента, иногда проценты, и местами перерастают в промышленные концентрации (элювиально-делювиальные россыпи).

В основе классификации вторичных ореолов лежит деление (гипергенных ореолов рассеяния по трем признакам):

- Фазе рассеиваемого вещества;
- Их генезису;
- Доступности их для обнаружения.

Выделяют механические (твердая фаза), солевые (жидкая фаза), и газовые (газообразная фаза) ореолы и потоки рассеяния.

Механические (ореолы рассеяния) характеризуются перемещением рассеиваемого вещества в твердой фазе, например, в виде первичных (МПИ, и первичный ореол) и вторичных минералов (образовавшихся за счет первичных руд).

Главную роль в образование механических ореолов играет физическое выветривание, приводящие к высвобождению рудных минералов из жильной массы.

Последующее перемешивание освобожденных минералов одновременно образующимися элювием-делювием и сползание всей массы по склону.

Механические ореолы являются важнейшим поисковым признаком олова, вольфрама, золота и др. месторождений.

Солевые ореолы образуются при рассеянии рудных элементов в состоянии водно-растворимых соединений в капиллярно-пленочной влаге горных пород, в подземных и приповерхностных водах зоны гипергенеза и сопровождаются сорбцией и фазовыми переходами, капиллярным подъемом, испарением и движением ореольных растворов.

Газовые ореолы обязаны рассеянию вещества полезного ископаемого в форме паров газов и различных летучих соединений.

По доступности для обнаружения различают открытые ореолы рассеяния (проявленные непосредственно на дневной поверхности) и закрытые (обнаружение которых возможно только на некоторой глубине от поверхности).

По генезису: различают остаточные ореолы рассеяния обязанные рассеянию в современных или более древних элювиальных продуктах выветривания коренного оруденения, существующего в контуре ореола до его образования гипергенными процессами.

Наложенные ореолы формируются в профиле далекоприносных отложений перекрывающих выход месторождения, в результате диффузий и эффузий компонентов оруденения в направлении к дневной поверхности.

Аномальные содержания хим. элементов в подземных и приповерхностных водах, растениях называется гидрогеохимическими и биогеохимическими ореолами.

Геохимические аномалии различаются на рудные и безрудные.

К рудным – относятся сами месторождения и их первичные ореолы, а также вторичные ореолы и потоки рассеяния.

К безрудным – аномалии, образованием которых не связано с рудными месторождениями. (эти аномалии могут быть вызваны искусственным заражением), испарительной, сорбционной, биохимической и др. непромышленной концентрацией хим. элементов из рассеянного состояния.

**Потоки рассеяния** (по А.П.Соловову) – области повышенных содержаний искомого элемента, развивающегося на путях поверхностного или подземного водного, газообразного или твердого стока с суши, прилегающую к ореолу МПИ и характеризующую дальнейшим убыванием аномальных значений поля рассеяния.

**Поле рассеяния** (по А.П.Соловову) – верхние горизонты современной суши, в которых протекают процессы выветривания и денудации, ведущие к разрушению и ликвидации ранее образовавшихся местных концентраций химических элементов.

Различают три вида рассеяния:

- a) Первичное конституционное;
- b) Вторичное наложенное;
- c) Смешанного происхождения.
- d)

### **Поисковые критерии и поисковые признаки**

Поисковые критерии – это факторы, позволяющие судить по прошедшим в данном районе геологическим и геохимическим процессам о возможности концентрации элементов и о нахождении в районе МПИ определенного типа.

**Критерии** бывают универсальные (проявляющиеся повсеместно, но менее конкретные) и местные (характерные для определенной территории и как правило, достоверные).

Многочисленные факторы, определяющие локализацию месторождений, обычно объединяют в шесть основных групп: магматогенные, структурные, стратиграфические, литолого-фациальные, геоморфологические и особенно геохимические.

В зависимости от особенностей геологического строения района и предполагаемого типа месторождения наиболее важной становится то одна, то другая группа критериев.

Поиски стратифицированных рудных месторождений ведутся с учетом стратиграфических и литолого-фациальных критериев; при поисках россыпных месторождений основными критериями становятся геоморфологические, а титаново-магнетитовых и платиновых МПИ в коренных породах – магматические.

Поисковые критерии позволяют сделать при сравнении рассматриваемого района с аналогичными, но уже детально изученными районами, предположение о возможности (или невозможности) образования в рассматриваемом районе месторождений определенного типа.

При этом не рассматриваются никакие конкретные данные о наличии в районе месторождений или рудопроявлений.

**Поисковые признаки – целый ряд факторов, указывающих на присутствие месторождения.**

Поисковые признаки бывают прямые (непосредственно указывающие на наличие оруденения) и косвенные (свидетельствующие лишь о возможности наличия оруденения).

К прямым признакам относятся: рудные выходы, старые выработки с остатками рудного материала и геохимические ореолы рассеяния рудного вещества.

Косвенными поисковыми признаками являются: околорудные изменения пород, косвенные элементы и минералы-индикаторы, ботанические признаки, геоморфологические особенности, археологические находки, названия мест, часть геохимических аномалий представляющих ореолы косвенных элементов-индикаторов и геофизические аномалии.

/ В отдельных случаях, радиометрические аномалии для радиоактивных руд и магнитные для магнетитовых, геофизические аномалии становятся прямыми поисковыми признаками. /

Поисковые критерии и признаки позволяют до проведения детальных работ установить типы возможных в данном районе МПИ.

### **Элементы-индикаторы**

Это элементы спутники оруденения, т.е. хим. элементы окружающие отдельные рудные тела и группу залежей МПИ.

Элемент-индикатор – это элемент, образующий наиболее обширный или далеко расположенный ореол, он не входит (как правило) в состав главных рудных минералов, однако в геохимическом отношении именно он связан с месторождением наиболее тесно.

Термин “элемент-индикатор” впервые ввели в практику Уоррен и Делаволт (США).

Элементы-индикаторы определяются как относительно подвижные элементы (газы), находящиеся в тесной связи с элементом, на который ведется поиск, но он:

- Легче определяется, т.к. образует более широкий ореол;
- Быстрее (легче) определяется современными аналитическими методами.

Используются элементы-индикаторы как в первичной, так и во вторичной обстановке.

В некоторых случаях “элемент-индикатор” может находиться в жильном минерале (или породе), в других случаях он может находиться в структуре самого минерала.

Успех применения “элементов-индикаторов” объясняется двумя причинами:

1) Они более подвижны, чем искомый элемент и поэтому образуют более широкий и протяженный ореол (например, ртуть и мышьяк в качестве индикатора золота);

2) Аналитические методы определения “элементов-индикаторов” более просты, дешевы и чувствительны, чем методы определения основных элементов оруденения (например, меди, никеля и хрома в качестве индикатора платины).

### **Элементы-индикаторы характерные для определенной рудной минерализации**

Элементы-индикаторы	Тип месторождения
As, Hg	Жильные Au и Ag
As, Hg	Комплексные сульфидные Au-Ag-Cu,
B	Co-Zn
B	Скарны W-Be-Zn-Mo-Cu-Pb
Hg	Жилы и грейзены Sn, W, Be
Mo	Комплексные сульфидные Pb-Zn-Ag
Se, V, Mo	Контактово-метаморфические W-Zn
Mo, Te, Au	Ураноносные песчаники
Zn	Меднопорфировые
SO <sub>4</sub>	Сульфидные Ag-Pb-Zn
	Сульфидные всех типов

### **Ландшафтно-геохимическое районирование**

Методика геохимических поисков – по вторичным лито-, гидро-, атмо- и биогеохимическим ореолам и потокам рассеяния основана на законах миграции хим.элементов в горных породах, в коре выветривания (образования в верхней части земной коры, переработанные в условиях влажного жаркого климата процессами выветривания, преимущественно химический), континентальных отложениях, почве, воде, растениях.

Территория СНГ (б.СССР) неоднородна по условиям ведения геохимических поисков, что связано с:

- рельефом,
- климатическими особенностями,
- геологическим строением,
- зональностью ландшафтов.

Ландшафтно-геологическое районирование по условиям геохимических поисков в масштабе 1:1000000 и мельче проводится по литературным и фондовым данным на основе информации, содержащейся в геологических, топографических, почвенных, геоморфологических, гидрогеологических, геоботанических и прочих картах и соответствующих текстовых материалах.

При районировании в масштабе 1:200000 и крупнее (реже 1:500000) проводятся полевые съёмочные работы.

При этом помимо ландшафта учитываются также возможности:

- отдельных методов поисков,
- особенности месторождений,
- и другие факторы.

Районирование включает в себя объединение отдельных контуров ландшафтно-геохимической карты в районы, однозначные (однотипные) по условиям поисков.

Важными критериями при этом являются:

- условия эрозионного вскрытия рудоносной формации и древней коры выветривания;
- мощность и генезис рыхлых отложений;
- типы вторичных ореолов рассеяния;
- наличие геохимических барьеров и безрудных аномалий;
- физико-химические условия среды.

Для каждого района в легенде к карте (или объяснительной записке) указываются:

- рациональное сочетание поисковых методов,

- особенности применения каждого метода (представительный горизонт опробывания, время опробования и т.д. Типы геохимических барьеров и зон выщелачивания, индикаторные элементы и т.п.).

## Геохимия ландшафта

Геохимия ландшафта как самостоятельное научное оформилось в нашей стране в 40-х годах XXI века. Это направление было связано с именем выдающегося почвоведа, географа, геохимика, акад.Б.Б.Полынова.

С позиций геохимии ландшафт представляет собой часть земной поверхности, в которой за счёт солнечной энергии осуществляется миграция хим.элементов атмосферы, гидросферы и литсферы.

Геохимическим ландшафтом (акад.Б.Б.Полынов) назвал участок земной поверхности, характеризующийся вполне определённым типом гипергенной миграции элементов.

Примером геохимического ландшафта могут служить таёжные горы, сложенные сланцами.Этот геохимический ландшафт характеризуется кислыми почвенными и грунтовыми водами, интенсивной миграцией органических коллоидов гумусового типа, а вместе с ними соединений Ge, Mn и др. металлов. Почвы местами сильно выщелочены (на таких участках отбор металлометрических проб проводится с глубин более 0,5 м).

Горы, сложенные сланцами, но расположенные в пустынной зоне, будут представлять другой тип геохимического ландшафта.

Кора выветривания и почвы богаты  $\text{CaCO}_3$ , почвы слабо выщелочены, содержание металлов в них мало отличается от подстилающих пород. Опробывание можно производить с поверхности.

Грунтовые воды в таких ландшафтах имеют слабо щелочную реакцию, они нередко жёсткие, для них не характерна миграция Ge и Mn, органических веществ они почти не содержат, фоновое содержание в водах здесь будет иное.

К другим геохимическим ландшафтам будут относиться пустынные низкие горы, сложенные известняками, гранитами с дайками и сульфидными жилами, тундровое плато, сложенное песчаниками и т.д.

Различные геохимические ландшафты характеризуются различными условиями миграции элементов.

Содержание металлов в почвах, водах, и организмах в них будет различным, а следовательно различными будут и поисковые признаки (фоновые и аномальные содержания искоемых металлов).

Формирование того или иного геохимического ландшафта определяется биоклиматическими и геолого-морфологическими условиями.

Биоклиматические условия определяют размещение ландшафтных зон, подзон, или провинций.

К числу главнейших ландшафтных зон (бывшего СССР) относятся: тундровая зона, лесная, лесостепная, зернозёмно-степная, зона сухих степей и пустынь.

Перечисленные зоны характеризуются вполне определёнными условиями гипергенной миграции элементов.

Однако в пределах одной и той же зоны миграции хим.элементов имея ряд общих черт, всё же будет протекать по разному, в зависимости от геологического строения и рельефа.

Участки, сложенные гранитами – относятся к одному геохимическому ландшафту; сложенные песками – к другому; известняки – к третьему, сланцами к четвёртому.

Таким образом, задача выделения геохимических ландшафтов на какой-либо территории сводится к выделению ландшафтных зон, а в пределах последних – участков, однородных по геологическому строению.

В основу геохимического районирования положены щелочно-кислотные и окислительно-восстановительные особенности почв и вод, которые зависят от климата.

Выделяют следующие провинции:

#### I. Провинция щелочных и нейтральных вод

а) подпровинция сухих степей и пустынь (Закавказье, Средняя Азия, Казахстан, Южная Сибирь) /Миграция – слабая, отбор проб с глубины 15-20см,

гидрогеохимия не возможна, часто подземные воды слабоминерализованы, возможно применение биогеохимии, например, с помощью саксаула/

б) лесостепи и черноземельные степи (Украина, Кавказ, Урал, Казахстан, Южная Сибирь...здесь значительно влажнее чем в1а. Миграция здесь больше. Больше и глубина отбора проб. Минерализация воды слабая – применение гидрогеохимии благоприятно).

II. Кислые и нейтральные воды и почвы:

а) подпровинции – Тайга Европейского Севера, Урала, Сибири и Дальнего Востока – здесь возможна промывка и выщелачивание верхних горизонтов; Благоприятно применение гидрохимии, но трудно за счёт низких содержаний.

б) лесные горы Карпат и Малого Кавказа – здесь теплее и меньше болот.

III. Провинция кислых и нейтральных вод:

(широкое развитие вечной мерзлоты). Здесь миграция слабая, поэтому трудно использовать гидрогеохимию и биогеохимию.

Подпровинции:

а) Восточная Сибирь

б) Тундра Европейского и Азиатского Севера

Провинция интересна: здесь нужно применять всю геохимию.

IV. Высокие горы Кавказа, Средней Азии, Алтая и Саян:

Характерна вертикальная зональность. Подножный ландшафт (жаркая часть средней Азии), Средняя часть – лесной ландшафт (влажный климат); высокогорная – альпийский рельеф, голые скалы, ледники (влажный и холодный климат). Миграция различна в этих геохимических зонах и следовательно различна методика геохимических поисков, эффективно применение прикладной геохимии.

Образование ореолов рассеяния в различных рудных районах б.СССР весьма многообразно и от целого комплекса геологических и физико-географических факторов (генетический тип месторождения, вмещающие породы, формы и вещественный состав рудных тел, рельеф, климатические условия, характер растительного покрова, почвы, поверхностные и подземные воды и т.п.).

Поэтому и методика геохимических поисков в разных условиях не должна быть одинаковой. Например, при литохимии по вторичным ореолам в одних районах нужно опробовать поверхностные горизонты почв, а в других – более глубокие...

При гидрохимических поисках необходимо учитывать, что одно и то же содержание хим.элемента в одних условиях является “фоновым”, в других “аномальным”.

Все эти причины предопределяют необходимость районирования территории СНГ по условиям проведения геохимических поисков.

Теоретической основой подобного районирования является геохимия ландшафта.

На основе геохимии ландшафта составляются особые карты, характеризующие проведение геохимических поисков.

На таких картах показываются содержания металлов в четвертичных отложениях, почвах и водах, являющиеся аномальными и фоновыми для данного района.

На этих картах могут быть отражены основные особенности методики поисков: с какой глубины брать пробу при металлометрической съёмке, какие виды растений и в какое время года должны опробоваться при биогеохимических поисках, в какое время наиболее удобно проводить гидрохимические поиски.

Карты геохимических ландшафтов могут быть использованы для решения различных практических вопросов: поисков полезных ископаемых, здравоохранения и т.д.

На основе карты геохимических ландшафтов (А.А.Перельман, Ю.В.Шарков) составлена карта условий геохимических поисков полезных ископаемых ред.А.А.Сауков.

В её основу помимо геохимии ландшафта положены современные представления о методах поисков полезных ископаемых и об условиях образования месторождений.

Территория СНГ разделена на три типа областей по степени выраженности ореолов рассеяния:

I-ый тип – хорошо обнажённые местности с расчленённым, обычно горным рельефом и широким развитием ореолов на поверхности.

Таковы: Кавказ, Карпаты, горы Средней Азии, Южной Сибири, Дальнего Востока...Наиболее расчленённые района Центрального Казахстана, Карелии,

Кольского полуострова. Руды здесь местами залегают почти с поверхности и эти районы наиболее благоприятны для поисков многих месторождений. Много МПИ в них уже обнаружено, но геохимические методы позволяют открыть здесь ещё большие резервы.

II-ой тип – характеризуется плохой обнажённостью рудоносных толщ, преобладанием ослабленных и неглубоко погребённых ореолов рассеяния. Таковы общая часть Центрального Казахстана, Карелии и Кольского полуострова, Восточной Сибири и др.районов. Рудные тела здесь нередко перекрыты слоем песков, суглинков, глин мощностью в несколько метров. Искать МПИ в этих областях значительно труднее, т.к. равнинный или слаборасчленённый рельеф. Здесь ещё много перспективных площадей и геохимические методы могут оказаться особенно эффективными.

III-ий тип – к нему относятся равнинные районы с погребёнными ореолами, и очень глубоко.

Таковы Западно-Сибирская, Прикаспийская, Кубанская, Полесская и др. низменности, сложенные мощной толщей четвертичных отложений. Геохимические поиски рудных месторождений в большинстве случаев мало эффективны, а возможные рудоносные толщи залегают здесь глубоко, что их эксплуатация пока не выгодна! Но и здесь возможно эффективные поиски нефти, солей и др.нерудных ископаемых.

Всего на территории СНГ выявлено 84 геохимических ландшафтов, в каждом типе ландшафтов геохимические поиски должны вестись с учётом природных особенностей.

### **Литохимические методы поисков (эндогенных месторождений) по их первичным ореолам**

Метод заключается в изучении распределения химических элементов в коренных породах путем их систематического опробывания.

История метода, в 1936 г. А.А.Сауков выявил широкие ореолы ртути в коренных породах вокруг ртутных МПИ.

Многочисленные данные о первичных ореолах для поисков для поисков рудных МПИ обобщены в монографиях: (В.Л.Барсуков, А.А.Беус, И.И.Гинзбург, С.В.Григорян, Л.Н.Овчинников, Н.А.Росляков, Г.Б.Свешников, Е.М.Янишевский).

В других (зарубежных) странах метод начал применяться с 1950 г.

На метод падает (в 1971 г.) 44% всех геохимических проб в США, и 14,6% (Канада).

В 1963 г. Н.П.Ермаков разработал теоретические основы поисков МПИ по ореолам включений в минералах.

В 1959 г. Н.И.Сафронов разработал метод, основанный на изучении изотопного состава элементов, работы в этом направлении продолжены А.И.Тугариновым и В.И.Виноградовым.

Различают три типа литохимических исследований по первичным ореолам:

- а) поисковые;
- б) детальные;
- в) разведочно-эксплуатационные.

Задачи и методика ведения, которых различны.

1. Поисковые производят в масштабе 1:50 000 – 1:25 000, в основном на территориях, лишенных покрова рыхлых отложений; в отдельных случаях – на закрытых площадях (когда имеются данные, что первичные ореолы в результате разубоживания не будут проявляться в рыхлых отложениях). Задачей этого этапа – выявление выходящих на эрозионный срез первичных ореолов эндогенных месторождений.

Опробывание ведут с поверхности или из горных выработок и буровых скважин легкого типа.

2. Детальные (масштаб 1:10 000 и крупнее) исследования производятся на участках выявленного рудопроявления с целью оконтуривания ореолов на поверхности, а также возможного изучения их на глубину.

Опробывание ведут с поверхности, а также в горных выработках и скважинах.

3. Разведочно-эксплуатационные литохимические исследования проводят в процессе разведки месторождений и их эксплуатации с целью поисков скрытых рудных тел на флангах месторождений и в глубоких горизонтах.

Опробыванию подвергают горные выработки и буровые скважины.

При проведении поисковых работ в районах с хорошей обнаженностью в первую очередь должны быть подвергнуты обследованию:

а) участки гидротермальноизмененных пород;

б) зоны дробления и др. геологические образования, генетически связанные с постмагматическими процессами и представляющие интерес для поисков эндогенных месторождений.

На закрытых территориях с покровом аллохтонового (дальнепринесенные) отложения – опробывают все картировочные скважины */пробы берут по коре выветривания и коренным породам/*.

Породы аллохтонового покрова опробуют только в случае решения определенных геологических задач (геохимическое изучение пород для дальнейшего его расчленения или поисков ПИ в отдельных горизонтах покрова).

Работы проводятся в два этапа:

В имеющихся (по редкой сети) поисково-картировочных скважинах проводят все геологические, геохимические, геофизические работы в соответствии с проектом.

Скважины должны быть глубже коры выветривания.

На 2-ом этапе (в пределах установленных перспективных участков) проходят дополнительные детализационные скважины для оконтуривания ореола.

### Опытные работы

Литохимические поиски по первичным ореолам в районах и на объектах, где ранее не проводились геохимические работы следует начинать с постановки опытно-методических работ для решения следующих вопросов:

- Установление комплекса элементов, образующих первичные ореолы вокруг рудных тел и возможность использования их в качестве индикаторов;

- Определение величины фонового и аномального значений для каждого элемента, в том числе элемента-спутника;

- Выяснения размеров ореолов в горизонтальном и вертикальном направлениях для различных элементов индикаторов.

Решение этих вопросов производят на типичных месторождениях с хорошо разведанными телами.

(Наилучшие результаты при изучении первичных ореолов получают при опробывании горных выработок и буровых скважин, расположенных в одном разрезе и пересекающих р. тело на различных уровнях. Это даст возможность построить вертикальные разрезы ореолов различных элементов и оценить одновременно их размеры.)

Установление элементов-индикаторов производится путем:

- Изучение имеющихся результатов химических и спектральных анализов штучных, бороздовых, технологических проб, отобранных в рудных телах в процессе разведочных и эксплуатационных работ;

- Построение графиков распределения концентраций элементов в коренных породах по профилям опробывания.

Из элементов-индикаторов наибольшую ценность в поисковом отношении представляют те элементы, которые образуют наиболее контрастные, протяженные и широкие ореолы.

#### Отбор проб

В районах с хорошей обнаженностью (при съемках масштаба 1:50 000 и 1:25 000) опробывание ведут по сети маршрутов.

В районах с неравномерной обнаженностью маршруты выбирают по участкам с максимальной обнаженностью (допускается отступление от принятой сети до 30 %)

При детальном (1:10 000 и крупнее) поисках опробывание ведут по профилям, заданным вкрест простирания рудных зон.

Опробывание производят в обнажениях, горных выработках и буровых скважинах по мере их проходки.

Отбор проб в горных выработках и на естественных обнажениях производят методом пунктирной борозды (путем точечной отбойки 5-10 мелких кусков размером 3-4 см примерно через одинаковое расстояние (от 0,5 до 2 м) друг от друга)

Отобранные кусочки объединяют в одну пробу по каждому интервалу; */Если в пределах опробываемого интервала имеет место смена пород, то каждая разновидность породы должна быть охарактеризована отдельной пробой. Вес пробы не должен превышать 150-200 г (мономинеральная фракция берется до 500 г)/.*

Материал тектонических трещин опробывается отдельно.

При опробывании естественных и искусственных обнажений пробы следует отбирать из коренных пород, не подвергнутых выветриванию.

Длина пунктирной борозды (3-10 м); чтобы первичный ореол был охарактеризован минимум двумя пробами.

Из буровых скважин опробыванию подвергается керн, при плохой выходе керна или безкерна бурении опробывание производят по шламу и буровой мути.

Обработка проб и требование к анализу

Обработку проб производят в следующей последовательности:

- 1) Измельчение в лабораторных щековых дробилках до 5 мм;
- 2) Измельчение на валках до крупности меньших 1 мм;
- 3) Перемешивание по способу кольца и конуса и сокращение квартованием до 20-50 г;
- 4) Механическое истирание отквартованной навески на вибрационных и других истирателях.

Затем пробу отправляют в лабораторию.

*/Дробильные агрегаты и истиратели после обработки каждой пробы тщательно очищают (особенно при обработки рудных образцов). Продувка сжатым воздухом, чистка металлическими щетками, протирка мокрыми тряпками/.*

Анализ проб производят методом приближенно-количественного спектрального анализа по способу просыпки.

Некоторые хим. элементы чувствительность определения которых методом обычного спектрального анализа недостаточна (U, Au, Hg, Rb, J, F и др.) в случае необходимости анализируются другими спектральными методами.

При изучении некоторых особенностей распределения хим. элементов в первичных ореолах применяются методы количественного анализа.

При поисках (масштаба 1:50 000 – 1:25 000) основную массу проб анализируют на широкий круг элементов (Li, Be, Ti, Y, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, U, Zr, Nb, Mo, Ag, Sn, Sb, Ba, La, W, Pb, Bi).

В ряде случаев необходимо анализировать также на некоторые породообразующие (K, Mg, Ca).

Особенно следует рассматривать применение специальных методов и методик анализа (B, F, Rb, Sr, Cs, Ge, Ta, Au, Hg, U) исходя при этом из перспективности исследуемого района на тот или иной элемент.

При детальном и разведочно-эксплуатационных исследованиях – на широкий круг элементов следует анализировать ограниченное количество проб, отобранных с опорных профилей.

Основную массу можно анализировать на сокращенное число элементов (до 10, прежде всего с основными элементами индикаторами).

При анализе проб необходимо учитывать производительность и чувствительность методов спектрального анализа.

В связи с низкой чувствительностью определения ряда элементов их ореолы можно оконтурить лишь в пределах полей высокой концентрации.

В случае, когда эти элементы являются особо важными индикаторами, анализ необходимо проводить методами обладающими наибольшей чувствительностью.

При детальном, особенно, разведочно-эксплуатационных работах главное внимание нужно уделять определению элементов из надрудных зон. (Hg, As, Sb, Tl, F, J).

Обработку и анализ проб нужно производить в процессе полевых работ.

Организация обработки и анализа – нормальная, если к концу полевого сезона проанализировано 80% всех проб.

## Контроль и точность работ

Качество опробывания контролируют повторным отбором проб в объеме 3%.

Контрольное опробывание следует проводить (в первую очередь) на участках, где выявлены геохимические аномалии (по геологическим данным они мало вероятны), а также там, где отмечены положительные геолого-минералогические признаки оруденения, но геохимией - аномалий не установлено.

По данным первичного и контрольного опробываний подчитывается погрешность работы, которую следует учитывать при определении нормального геохимического фона и выделении геохимических аномалий.

Качество опробывания оценивается величиной средней относительной ошибки съемки.

За величину относительной ошибки ( $\gamma$ ) 2-х независимых определений ( $X_1$  и  $X_2$ ) какого-либо элемента в одной и той же точке опробывания принимается их отклонение от среднего арифметического, выраженного в процентах

$$\gamma = \frac{X_2 - X_1}{X_2 + X_1} * 100\%$$

средняя относительная ошибка берется, как среднее арифметического из большего числа (не менее 100) отдельных относительных ошибок.

Допустимая величины  $\sum_{i=1}^n \frac{\gamma_n}{n}$  не должна превышать 50%.

По этим данным вычисляют и среднюю квадратическую ошибку

$$S = \sqrt{\frac{\sum \Delta i^2}{n-1}}$$

S – для области с фоновым содержанием элемента.

В качестве предельной ошибки измерений принимают величину, равную  $\pm 3\sigma$ .

При расхождении первичного и контрольного анализов за окончательный результат принимается среднее геометрическое  $\sqrt{X_1 \cdot X_2}$ , причем каждое из определений ( $X_1$  и  $X_2$ ) не должно отличаться от среднего в 2 раза.

В противном случае пробу анализируют в третий раз, беря для определения среднего два ближайших значения.

## Изображение результатов

Результаты поисков по первичным ореолов проведенных по МР и ПР, буровым скважинам и горным выработкам изображают в виде графиков содержаний.

(на один график можно наносить содержание нескольких химических элементов, линиями разных цветов).

За единицу измерения содержания при построении графиков распределения элементов могут быть взяты значения геохимического фона ( $G_{\phi}$  – геофоны) или % (процентные) содержания элементов.

\Последний способ удобен тем, что позволяет проводить сопоставление данных, полученных по ореолам разных месторождений/.

Во всех случаях площадного опробывания (если позволяет детальность работ и масштаб изображения) распределение элементов целесообразно представлять в виде изоконцентраций на планах поверхности, погоризонтных планах и разрезах.

Градации для изолиний удобны трех-кратные (3, 10, 30 и т.д.). При очень контрастных рекомендуется (10, 100, 1000) из расчета выделения не более 4-5 полей концентраций.

Если проведение изолиний невозможно (узкие ореолы или редкая сеть) могут применяться другие способы (на планах и разрезах) оси  $C_x$  максимальные.

Зональность строения первичных ореолов устанавливается сопоставлением абсолютных содержаний различных элементов на разных уровнях вертикального разреза ореола.

Более четко зональность проявляется при подсчете отношений ( $m^*\%$ ) отдельных элементов на всю ширину ореола, включая рудные интервалы, на разных уровнях вертикального разреза.

Отношение (метро – проценты  $m^*\%$ ) элементов имеет преимущество, т.к. помимо содержаний учитывается ширина ореолов, которая резко меняется для различных элементов на разных уровнях по отношению к рудному телу.

Величина  $m^*\%$  характеризует количество привнесенного элемента, если при подсчетах исключить геохимический фон элемента.

При вычислениях отношения ( $m^*\%$ ) различных элементов в знаменатель помещают величину ( $m^*\%$ ) основного рудного элемента для месторождения.

В первую очередь должны быть изучены отношения элементов, имеющих тенденцию к концентрации в надрудной части ореола.

/Для свинцово-цинковых МПИ зональность может резко проявляться при подсчете отношений  $m^*\%$  Hg/Pb, As и Sb/Pb.

Отношение ( $m^*\%$ ) сопутствующих элементов могут дать еще более контрастную характеристику зональности (отношения элемента, концентрирующегося в надрудной зоне, к элементу приуроченному к нижним горизонтам и корням рудных тел).

Наряду с графическими материалами (абсолютные содержания элементов), необходимо составлять соответствующие графики и таблицы, характеризующие изменение отношения между элементами по вертикали (над телом, верхние горизонты, средняя часть, корни рудных тел) и горизонтали (центр, фланги рудных тел).

Эти данные по зональности чрезвычайно важны для интерпретации выявляемых геохимических аномалий и возможности оценки уровня эрозионного среза относительно другого рудного тела.

При составлении окончательного отчета планы и разрезы (показывающие распределение элементов) лучше давать только для наиболее важных индикаторов рудоности, особенности распределения которых играют важную роль в оценке геохимических аномалий.

Такие планы и разрезы составляют на кальке, которую накладывают на геологическую основу, либо в виде синек или фотоотпечатков с геологической основой и данными геохимического опробывания.

Данные анализа единичных проб, которые не могут быть оформлены в виде планов и разрезов помещают в отдельные таблицы.

В виде таблиц или графиков оформляют результаты анализа проб использованных для определения геохимического фона элементов.

#### Интерпретация данных опробывания

Интерпретация делится на качественную и количественную (связанную с получением количественных (числовых) характеристик).

При интерпретации необходимо учитывать:

1. Состав эндогенных геохимических ореолов, в целом, соответствует составу рудных тел, вокруг которых они образованы;
2. Помимо основных рудообразующих элементов индикаторами оруденения являются элементы-спутники;
3. Размеры первичных ореолов значительно превышают размеры рудных тел, вокруг которых они образованы (известны случаи на 200-300 м над рудным телом, отмечено до 1500 м);
4. Закономерность первичного ореола – прямая связь их размеров с концентрацией соответствующих элементов в рудном теле;
5. Важное значение для оценки геохимических аномалий при поисках скрытых рудных тел имеет геохимическая зональность: часть элементов концентрируется в надрудной части вертикального разреза, а часть характерна для нижних горизонтов рудных тел;
6. Первичные ореолы эндогенных МПИ развиваются, как правило, в пределах гидротермально-измененных пород и сингенетически с ними связаны;
7. Основные параметры ореолов зависят от геологических и геохимических факторов.

Геологические факторы: литолого-структурные (состав вмещающих пород, расположение и интенсивность проявления зон трещиноватости и повышенной эффективной пористости пород...)

Геохимические факторы: внешние – температура, давление, химические особенности среды; внутренние – свойства хим. элементов).

Для различных типов месторождений характерны определенные комплексы элементов-индикаторов.

Зональность в распределении над рудными телами такая:

- a) Гидротермальные полиметаллические месторождения ртути, мышьяк, сурьма, свинец, цинк, медь;
- b) Гидротермальные месторождения золота: низкотермальные: ртуть, мышьяк, серебро, сурьма и золото; среднетемпературные: свинец, медь, серебро и золото.
- c) Гидротермальные месторождения урана свинец, цинк, молибден, уран или никель, свинец, молибден, кобальт, уран.

d) Ниобиевые месторождения связанные с массивом нефелиновых сиенитов торий, цирконий, ниобий;

e) Месторождения редких металлов, связанные с альбитизированными гранодиоритами рубидий, литий, бериллий.

f) Месторождения редкоземельных пегматитов натрий-литиевого типа цирконий, Rb, Li.

Для многих полиметаллических месторождений установить зональность трудно или она отсутствует: а для месторождений других типов необходима еще тщательная обработка данных опробывания.

Для повышения достоверности оценки выявленных ореолов нужно сопоставить их данные с зональностью распределения элементов в ореолах вокруг рудных тел, ранее изученных.

Выявляются ореолы (оцененные геохимией положительно) подлежат проверке горными выработками или буровыми скважинами с целью вскрытия предполагаемых рудных тел на глубине.

Количественные показатели геохимических аномалий следующие:

Определяемые геохимические параметры:

Линейная продуктивность ореола (M)

$$M = \sum_{i=1}^n m_i (c_i - c_{\phi})$$

$m_i$  – длина интервала опробывания;

$c_i$  – содержание элемента в пробе;

$c_{\phi}$  – фоновое содержание элемента.

Площадная продуктивность ореола (P)

(при прямоугольной сети отбора проб)

$$P = \Delta x l \left( \sum_{i=1}^N (c_x - N c_{\phi}) \right)$$

$\Delta x$  – шаг отбора проб по профилю;

$l$  – расстояние между профилями;

$\sum_{i=1}^N$  - арифметическая сумма содержаний элемента в аномалии (ореоле);

$c_{\phi}$  – фоновое содержание элемента в ореоле;

$N$  – число проб, вошедших в подсчет.

Прогнозные ресурсы ( $Q$ ) для слепых рудных зон

$$Q = \alpha \frac{1}{40} PH$$

$\alpha$  - доля балансовых руд в общих запасах полезного компонента в ореоле;

$P$  – его продуктивность в  $m^2$ ;

$H$  – прогнозная протяженность оруденения в м.

$\alpha$  рассчитанная опытным путем

$\alpha=0,5$  по вольфраму (скарново-шеелитовый тип);

$\alpha=0,3$  по свинцу (колчеданно-полиметаллический);

$\alpha=0,8$  по меди (медно-молибденный);

$\alpha=0,8$  по свинцу.

Литохимический метод по вторичным ореолам и потокам рассеяния

(металлометрический метод – съемка)

*Сущность литохимических методов поисков по вторичным ореолам и потокам рассеяния заключается в изучении распределения химических элементов в рыхлых отложениях и почвах, перекрывающих рудные тела и вмещающие их породы путем систематического опробывания.*

Зоны повышенных (аномальных) содержаний ценных или сопутствующих элементов в окружающих природных образованиях, прилегающие к коренным залежам и обязанным своим происхождением гипергенной миграции хим. элементов полезного ископаемого называются вторичным ореолом рассеяния.

Области повышенных содержаний ценных или сопутствующих им элементов на путях твердого, растворимого (водного) или газообразного стока с суши, развивающихся за счет вторичных ореолов называются потоками рассеяния.

Литохимические съемки по вторичным ореолам рассеяния (металлометрические съемки – старое название метода), имеющие целью выявление различных полезных

ископаемых, осуществляются в процессе геолого-съемочных, поисковых и разведочных работ(в комплексе) с другими поисковыми методами.

По своему характеру они подразделяются на: рекогносцировочные, поисковые и детальные.

Рекогносцировочные литохимические исследования по потокам рассеяния проводят в комплексе со шлиховой съемкой, одновременно с геолого-съемочными работами в масштабе 1:200 000 – 1:100 000 в горных активно денудированных районах.

В районах гумидной зоны со сглаженным рельефом ее обычно проводят по потокам рассеяния (совместно с гидрохимическими съемками того же масштаба).

В слабо расчлененных районах аридной (среднеазиатской) зоны целесообразно проводить ее по вторичным ореолам рассеяния.

*В задачу рекогносцировочных съемок входит: выяснение общей геохимической характеристики исследуемого района, его металлогенических особенностей, а также попутное обнаружение потоков и ореолов рассеяния части месторождений.*

Поисковые литохимические исследования (масштаб 1:50 000 – 1:25 000) применяются в районах с уже доказанной минерализацией промышленного масштаба, а также в слабоизученных районах вслед за рекогносцировочными исследованиями, давшими положительный результат.

Задачей поисковых литохимических исследований служит обнаружение новых МПИ и установление общей закономерностей их размещения.

Детальные литохимические съемки по вторичным ореолам проводят на выборочных участках, заведомо несущих проявление рудной минерализации, выявленных в процессе геохимических и других работ.

*Задача детальных съемок – обнаружение, прослеживание по простиранию и оконтуривание ореолов рассеяния отдельных рудных тел и зон, а также их оценка.*

(Геометрические размеры ореола рассеяния в плане вычисляют по длине и ширине зоны, ограниченной нижним аномальным значением определяемого элемента).

Литохимические поиски по вторичным ореолам и потокам рассеяния выполняют путем точечного опробывания рыхлых отложений по определенной сети на глубине представительного горизонта.

Рекогносцировочные поиски проводят по системе отдельных маршрутов (расстояния в инструкциях).

Направление профилей и в крест господствующему простиранию пород и ожидаемых рудоконтролирующих структур.

Поисковые и детальные съемки – по сети профилей, удовлетворяющих масштабу съемки.

Профили располагают вкрест простирания рудоконтролирующих структур и зон.

Расстояния между ПР берут не более 0,9 длины ореола, расстояния между точками отбора не более 0.5 ширины ореола.

Это обеспечивает надежное выделение ореола, и позволит избежать случайных ошибок.

В геологических и ландшафтно-геохимических условиях, не благоприятных для образования открытых вторичных ореолов рассеяния, результаты могут быть достигнуты при отборе проб по более густой сети и анализе проб с повышенной чувствительностью (ослабленные ореолы) или при глубоком отборе проб (погребенные ореолы).

Из-за небольших размеров ореолов «слепых рудных тел» поиски в пределах рудных полей и на флангах месторождений целесообразно проводить в масштабах 1:10 000 – 1:2000 и уделять особое внимание обнаруженным аномалиям.

При детальных поисках по вторичным ореолам выбор масштаба съемки определяется морфологией и генетическим типом изучаемых рудопроявлений.

На месторождениях пластового, прожилково-вкрапленного, штокверкового и других типов, имеющих большие выходы рудных тел (масштаб 100 x 20-40).

На жильных, гнездовых и иных МПИ, имеющих небольшие размеры рудных тел (десятки, первые сотни метров) неправильную форму, неравномерное оруденение целесообразно проводить съемку по сети (50x10, 25x10).

Литохимические поиски по вторичным ореолам и потокам рассеяния могут производиться при наличии геологической основы различного характера:

- а) наличие готовых геологических карт того же масштаба;
- б) одновременном ведении кондиционной геологической съемки того же масштаба;

в) наличие геологических карт более мелкого масштаба.

При проведении литохимических поисков выполняют предварительное (до поисков) геологическое обследование участка работ с целью выбора направления профилей, мест сгущения сети.

Все геологические наблюдения, а также данные литохимических работ должны использоваться при корректировке геологической карты, используемой в качестве основы для геохимических поисков.

При детальном литохимическом съемках составляют схематические геологические карты того же масштаба.

#### *Методика работ*

Поиски в новых районах должны производиться после постановки опытных работ, решающих следующие задачи:

- 1) выявление индикаторов, образующих ореолы и потоки рассеяния вокруг предполагаемых рудных тел в конкретных геологических, ландшафтно-геохимических условиях;
- 2) установления соответствия состава индикаторов, а также морфологических особенностей первичных и вторичных ореолов;
- 3) определение местных фоновых и аномальных содержаний элементов-индикаторов в зависимости от ландшафтно-геохимических условий, мощности и генезиса перекрывающих отложений;
- 4) установление размеров потоков и ореолов рассеяния в зависимости от конкретных внешних факторов миграции;
- 5) определение типичного распределения элементов-индикаторов по вертикальному разрезу и в плане ореолов рассеяния;
- 6) установление представительного горизонта для отбора проб в случае развития в районе закрытых ореолов;
- 7) выявление приуроченности индикаторов к разным фракциям;
- 8) определение целесообразности комплексирования в конкретных условиях литохимических методов по вторичным ореолам рассеяния с другими методами поисков.

Опытнo-метoдические работы следует проводить на ландшафтнo-геохимической основе или oднoвременно с ее составлением.

Сеть опытнoгo отбора проб может быть сгущена по сравнению с oбычной.

Объем опытнo-метoдических работ может составлять до 10 % объема проектируемых поисков.

Отбор проб осуществляется по возможности при минимальнoм объеме (весе) и минимальнoй глубине отбора.

При литохимических поисках по потокам рассеяния берут тонкую илисто-глинистую или песчаную фракцию пролювиально-аллювиальных отложений с поверхности или глубины = 15-20 см.

По открытым ореолам (песчано-глинистую фракцию элювиально-делювиальных отложений из представительного горизонта), т.е. с Н=15-20 см под растительным слоем.

/При выборе представительного горизонта рекомендуется провести оценку контрастности аномалии, которая вычисляется по формулам А.П.Соловова

$$\gamma = \frac{C_{\max} - C_{\phi}}{\sigma}$$

для	нормального	закона
распределения величин		

$$\gamma = \frac{\lg C_{\max} - \lg C_{\phi}}{S \lg} = \frac{1}{\lg \xi} \left( \lg \frac{C_{\max}}{C_{\phi}} \right)$$

$$\gamma = \frac{\lg C_{\max} - \lg C_{\phi}}{S \lg} = \frac{1}{\lg \xi} \left( \frac{\lg C_{\max}}{C_{\phi}} \right)$$

для	логнормального	закона
распределения		

Представительный горизонт, когда (γ) наибольшее (при прочих равных условиях).

В зависимости от климата, рельефа местности, генезиса рыхлых отложений глубина отбора проб меняется.

В складчатых районах гумидной зоны (с мощным покровом элювиально-делювиальных отложений с замедленной денудацией )

Н=0.5 – 0.8 м

(Глубина опробывания должна соответствовать глубине представительного горизонта искомых элементов, являющихся главным объектом поисков).

При отборе проб нужно учитывать генезис рыхлого покрова.

Рыхлые образования элювиально-делювиального генезиса не перекрывают вторичных ореолов.

Аллохтоновые (дальнеприностные отложения) даже при мощности 2 м могут полностью экранировать вторичные ореолы рассеяния.

Отбор проб с глубины = 15-20 м производится с помощью лопаты или кайлы.

При  $h = 0.5-1.0$  м используют ручные буры и специальные пробоотборники.

Когда  $h = 2-8(10)$  м используют относительно легкие технические средства.

При мощности покрова от 10 до 20-50 м применяются агрегаты типа СУГП или шнековое бурение, от 50 до 10-150 м - самоходные установки колонкового бурения.

Вес отбираемой пробы 20-50 г (в отдельных случаях при крупной фракции (более 0.5 мм), что рационально в случае исследования типично механических ореолов  $P = 200-300$  г).

Выбор представительной фракции и веса пробы устанавливается при опытных работах.

Пробы отбирают в мешочки размером 10-12x18-20 см из светлой прочной ткани с завязками.

Одновременно с отбором проб ведут полевую документацию в стандартной полевой книжке, которая является основным документом работы партии, где делается:

- а) абрис профиля (кроки);
- б) отмечают элементы ситуации местности;
- в) геологическая обстановка и геоморфологические особенности местности.

В абрисе заносят: дороги, реки, горные выработки, контакты горных пород, петрографический состав, мощность и характер рыхлых отложений и т.д.

При наличии препятствий для отбора проб можно отступать от намеченной точки до  $1/10$  расстояния пикетов и  $1/2$  расстояния профилей.

Обработка проб

Операция по обработке проб заключается: в их регистрации, сушке, просеивании, перенесении в бумажную капсулу и растирании.

Пред началом обработки все пробы доводятся до воздушно-сухого состояния. Летом (в солнечную погоду) – сушат на солнце. В остальное время в сушильных шкафах или под очагом.

/В процессе сушки глинистые пробы просеивают через стальные или синтетические сита ( $D=0.5$ ), затем пробу истирают на механических истирателях до крупности в 200 меш. Если применяют на истирателях стальные стаканы, то для необходимости определяют предварительно ( $\chi$ )./

При детальном «металлометрических» поисках, для уменьшения затрат на анализ производят смешивание проб путем объединения и тщательного перемешивания по 2 г вещества из ряда проб.

К объединению допускается такое количество проб, чтобы удовлетворялось следующее неравенство:

$$\frac{C_{\max} + C_a + (n-2)C_{\phi}}{n} > C_a$$

Если в пробе установлено аномальное содержание металла, то каждая составная проба анализируется отдельно.

Требования к анализу проб

Пробы, отобранные при литохимических поисках подлежат анализу на химические элементы, перечень которых зависит от геологической обстановки, масштаба и задач работ.

В масштабе 1:100 000 и мельче (литохимические поиски проводятся впервые) спектральному анализу подвергают 35 и более элементов (до 55): Li, Be, Ti, U, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Y, Zr, Nb, Mo, Ag, Sn, Sb, Ba, La, W, Pb, Bi.

Особо должна быть рассмотрена целесообразность применения специальных методов и методик анализа на В, F, P, Pb, Sr, Cs, Ge, Ta, Au, Hg, U. В районах перспективных на обнаружение этих элементов и на участках с геохимическими аномалиями их спутников.

При применении литохимических методов масштаба 1:100 000 обязательно опробывание ( $\alpha$ ) рыхлых отложений с целью поисков титано-магнетитовых, магнетитовых и железо-рудных месторождений, кимберлитовых трубок и т.д.

При литохимических поисках по вторичным ореолам в масштабах 1:50 000 и 1:25 000 перечень хим. Элементов, подлежащих обязательному спектральному анализу сокращается до 10 – 15, выбираемых исходя из металлогенических особенностей изучаемой территории на основе имеющихся геологических данных.

При съемках масштаба 1:10 000 и крупнее спектральных анализ проб производят на группу хим. элементов, являющихся полезными компонентами данного рудопроявления или МПИ и парагенетическими спутниками, способными характеризовать металлогению и зональность рудного поля.

При этом необходимо учитывать стоимость и производительность анализа на тот или иной элемент.

На некоторых золото-рудных объектах массовый спектральный анализ можно производить на As, Pb, и Ag, Cu либо другие спутники, а более дорогой анализ на Au – выборочно.

При поисках слепых рудных тел в качестве элементов-индикаторов определяемых в пробах, могут быть рудообразующие и сопутствующие им элементы спутники, которые наилучшим образом могут характеризовать тип оруденения и уровень среза первичного ореола.

Наряду с геохимическими особенностями элементов этот выбор зависит от чувствительности и точности анализа на те или иные элементы.

Контроль и точность работ.

Правильность отбора проб следует контролировать повторным опробыванием в объеме 3% от общего числа проб.

Контроль выполняют а) выборочным профилям и маршрутам равномерно размещенных на исследуемом участке; б) по отдельным точкам или профилям, нарушающим закономерную геологическую картину.

В связи с логнормальным распределением ошибок при геохимических съемках, по результатам контрольных работ вычисляют систематическую ошибку логарифмов концентраций

$$\Delta_{сист.} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (\lg C_{i1} - \lg C_{i2}) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \lg \frac{C_{i1}}{C_{i2}}$$

n - число пар контрольных проб (не менее 100);

$C_{i1}$  и  $C_{i2}$  – результаты анализа соответствующих проб первого и второго образца.

Антилогарифм систематической ошибки дает систематическое расхождение самих концентраций

$$\delta_{сист} = 10^{\Delta_{сист}}$$

Показывает во сколько раз первые результаты систематически больше вторых.

Если  $\delta_{сист}$  выходит за 0.9 – 1.1, то систематическое расхождение подлежит исключению для чего алгебраически вычитают из всех.

### Изображение результатов

Результаты анализа литохимических проб наносят на геологическую основу со всеми маршрутами и точками отбора проб.

Для каждого элемента составляют отдельные карты, а при небольшой нагрузке - для 2-3 элементов.

Каждому элементу присваивают свой цвет.

Красный – Pb, Hg, Bi, La, Rb.

Коричневый - Mn, Sb, Zr, Be, Y.

Желтый – Mo, Au, V, U.

Зеленый – Cu, As, F, Cr, Ta.

Голубой – Zn, Nb, Sn, Co.

Фиолетовый – Ni, Ag, W, U, Li.

Точки отбора проб при поисках ореолов и потоков рассеяния наносят в виде кружков одинакового размера ( $\varnothing=3-5$  мм). Кружки (в соответствии с выделенным интервалом) закрашивают различными тонами одного цвета.

Для сопоставления относительной интенсивности содержания отдельных элементов их выражают в %.

*При детальном анализе содержания можно показать в величинах геохимического фона (Гф) для разных пород*

Результаты площадных литохимических поисков изображают на карте с геологической основой и на разряженной топографической ситуацией в виде изолиний, оттеняемых соответствующей раскраской или штриховкой.

На картах масштаба 1:25 000 и мельче оконтуривают области высоких концентраций данного элемента, выделяя один-два различных интервала содержаний.

Граница изолиний не соответствует истинному значению ореолов.

#### Интерпретация результатов работ и оценка аномалий

Для проведения интерпретации результатов литохимической съемки решающее значение имеют геологические данные, в отрыве от которых использование съемок было бы беспочвенным и лишенным всякого смысла.

Для успеха съемок важное значение имеет сочетание их с геофизическими методами исследований.

Для предварительной оценки одним из количественных показателей является максимальное содержание металла  $C_{x\max}$  (в %). Ореолы с большим  $C_{\max}$  – могут привлекать наибольшее внимание.

Более полную сравнительную характеристику вторичных ореолов и потоков рассеяния получают подсчетом их продуктивности, (в м\*%) по профилям, в (м<sup>2</sup>\*%), или в тоннах металла для слоя в 1м.

$$P(x) = S_x(C_x - C_\phi)$$

Где: в одинаковых геологических условиях (в первую очередь) заслуживают внимание потоки с высокой продуктивностью.

Продуктивность потока рассеяния следует вычислять только для интервала

$$C_a^{\min} = C_\phi \varepsilon^3 \quad (\varepsilon = 10^{\sigma \lg})$$

Чтобы устранить влияние переменных содержаний металла в пробах, целесообразно за величину  $C_x$  в данной точке принимать среднее из 3-х смежных точек.

$$C_n = \frac{C_{n-1} + C_n + C_{n+1}}{3}$$

Определяют обмером на карте.

По результатам детальных работ при правильной сети наблюдений подсчет продуктивности ореола ведут по формуле:

$$P = \Delta x \cdot l \left( \sum_{i=1}^n C_x - n C_{\phi} \right)$$

где:  $\Delta x$  – расстояние между точками по профилям;

$l$  – расстояние между профилями;

$\sum_{i=1}^n C_x$  - арифметическая сумма содержаний металла для всех точек в контуре  $C_x >$

$C_a$ ;

$C_{\phi}$  – фоновые содержания металлов;

$n$  - число точек, вошедших в подсчет.

Подсчет запасов металла в тоннах (т) по данным детальных литохимических поисков производят по формуле:

$$Q_n = KqH$$

Где:  $q$  – продуктивность вторичного ореола в тоннах металла / на 1м;

$K$  – коэффициент пропорциональности;

$H$  – глубина подсчета ореола в метрах.

Завершающим этапом металлометрических работ является вскрытие рудных тел по выявленным ореолам горными выработками и буровыми скважинами.

При выборе объекта для разведочных работ (при прочих равных геологических условиях) предпочтение отдается наиболее протяженным и наиболее богатым ореолам.

При этом особо учитывают величину продуктивности.

При этом необходимо знать, что бедность обнаруженного ореола еще не является доказательством бедности, связанного с ним коренного оруденения.

Поэтому первостепенное значение для оценки промышленных перспектив оруденения, выявленного по его ореолу рассеяния, имеет тщательный анализ геологической обстановки участка.

При заложении первых горных выработок следует помнить, что центральная точка ореола совпадает с проекцией рудного тела при вертикальном падении рудного тела и горизонтальной местности.

Для условий плоского склона величина смещения механического ореола при отборе проб с поверхности определяется:

$$S_{\alpha} = Ah^2 \sin \alpha$$

Где А – параметр, зависящий от местных условий;

h- мощность элювиально-делювиальных отложений;

$\alpha$ -угол наклона местности к горизонту.

При пологих углах падения рудного тела ореол смещается по восстанию р.тела.

Величина этого смещения при горизонтальной дневной поверхности для сингенетического механического ореола определяется

$$S_{\beta} = B \frac{h}{\operatorname{tg} \beta}$$

Где: В – параметр, зависящий от местных условий;

$\beta$ -ожидаемый угол падения рудного тела.

Значение параметра В определяется способностью вмещающих коренных горных пород изменять объем при выветривании.

Если образование рыхлых элювиально-делювиальных отложений протекает с уменьшением объема, то  $B > 1$ , если с увеличением объема, то  $B < 1$ .

В сложных условиях негоризонтальной дневной поверхности и пологих углах склонов

$$\bar{S} = \bar{S}_{\alpha} + \bar{S}_{\beta}$$

Оценка масштаба выявленного рудопроявления путем ориентированного подсчета запасов металла:

$$Q = \frac{1}{K} qH$$

$$q = \frac{P}{40} [m/m]$$

$$K = \frac{M}{D_{cp}}$$

$$K = \frac{P}{cpS_p}$$

## БИОГЕОХИМИЧЕСКИЙ МЕТОД ПОИСКА

Визуальные геологические и приповерхностные литохимические методы поисков в районах покрытых растительностью являются мало эффективными, а сплошное покрытие таких площадей геофизическими съемками (за исключением аэрометодов) и глубинными литохимическими съемками являются дорогостоящим делом.

Удовлетворительное решение может иметь здесь использование гидро- и биогеохимических методов.

*Сущность биогеохимического метода поиска заключается в изучении распределения химических элементов в растительности путем их систематического опробывания.*

История: в наше время интерес к биогеохимическому методу появился в середине 30-х годов XX века, вслед за первыми исследованиями литохимических ореолов рассеяния.

Применение метода связано с именами: С.М.Талич, А.П.Виноградов, Д.П.Малюга, В.В.Поликарпочкин, А.Л.Ковалевский. (СССР), Н.Брундин и С.Палмквист (Швеция), Х.В.Уорен (Канада), Р.Е.Делово, Х.Л. Кеннон (США), Р.Р.Брукс (Новая Зеландия).

Биогеохимические аномалии выделяются на МПИ следующих элементов: Cu, Zn, Pb, U, Mo, Ni, B, Au и др.

К наибольшей концентрации металлов способны определенные виды растений, в золе которых – содержание отдельных металлов могут достигать Zn ( $C_x > 20 \%$ ), Ni (8%), Cu, Pb, As, Be (более 1 %).

Однако такие растения малопригодны для проведения биогеохимических поисков.

Наибольших результатов биогеохимических методов следует ожидать при опробовании таких видов растений, зола которых в области биогеохимического фона характеризуется устойчиво низкими, но определенными содержаниями хим. элементов.

При аномально высоких содержаниях в почве наступает прогрессивное снижение биологического поглощения, вплоть до отрицательной корреляции между  $C_x$  (растения) и  $C_n$  (пород).

Это связано с наличием у растений защитных биологических барьеров.

Поиски МПИ биогеохимическими методами основаны на изучении содержания искомым элементов в растениях, так и использовании растительного покрова и составляющих его сообществ и видов растений в качестве индикаторов подстилающих пород.

В связи с этим различают следующие виды биогеохимического метода:

1. *Геоботанический;*
2. *Собственно биогеохимический.*

*Применение метода связано, что в аридных (жарких) условиях корневая система растений достигает больших величин:*

- a) У песчаной полыни (глубина порядка 25 м);*
- b) Саксаул 37 м и более;*
- c) Верблюжья колючка до 40 м и более.*

У некоторых растений в зарубежных странах ( $h > 70$  м).

До сих пор данные биогеохимических съемок остаются на уровне качественных результатов, что затрудняет вопрос о его замене другими геохимическими методами.

Метод неэффективен в горных, активно денудированных районах любых климатических зон, а также в районах, где возможны выходы первичных и вторичных литохимических ореолов.

Применение метода предпочтительно в закрытых рудных районах ландшафтных пустынь и полупустынь аридной зоны.

## ГЕОБОТАНИЧЕСКИЙ МЕТОД ПОИСКА

*Метод основан на использовании растительного покрова и составляющих его сообществ и видов растений в качестве показателей (индикаторов) тех или иных пород, полезных ископаемых или определенных гидрогеологических условий.*

Этот метод может быть применен при поисках подземных вод, нефти, серы, при составлении литологических карт, прослеживании тектонических нарушений и т.д.

При геоботанических поисках рудных месторождений можно использовать виды растений, которые постоянно связаны с определенными рудами, т.е. являются их прямыми индикаторами.

Индикаторы могут быть универсальными (повсеместными) или локальными (местными).

В первом случае данный вид растений будет всегда и везде указывать на наличие определенных элементов, во втором – он будет являться индикатором их только в пределах данного рудного района.

Кроме того, можно использовать специфические внешние изменения в растениях, вызываемые действием того или иного химического элемента (*в ботанике такие изменения называются тератологическими и проявляются в виде всевозможных уродливостей*).

Такой метод называется *тератологический*, а другой – *метод прямых индикаторов*.

Можно использовать при поисках и растительные сообщества, связанные с породами и свитами (являющихся в условиях данного района рудоносными).

В этом случае растительность дает не прямые, а лишь косвенные данные для дальнейших поисков, поэтому метод называется методом косвенных индикаторов.

Универсальные прямые индикаторы – наиболее ценная группа растений-индикаторов, но они крайне редки.

Так *галмейская фиалка* и *галмейская ярутка* (один из видов анютиных глазок) относятся к универсальным индикаторам цинковых руд.

Пример: никелевой флоры – некоторые виды папоротников и гвоздик; для меди – качим и некоторые виды мхов.

Для почв обогащенных марганцем – наперстянка, чилим, фукус. Для оловянных почв – седмичник и т.д.

Группа локальных индикаторов значительно многочисленна. Все и другие растения, произрастающие на почвах, обогащенных теми или иными элементами, сами обогащаются или (можно использовать собственно биогеохимический метод).

Некоторые виды растений хорошо развиваются на почвах с аномально высокими концентрациями искомых элементов, другие – болезненно реагируют либо избегают таких почв.

Некоторые почвы (богатые вредными для растения) оказываются пустыми от растительности.

Подобное наблюдается над колчеданными МПИ, на участках сильно обогащенных бором, на сильно засоленных почвах и т.д.

*/в Трансваале платиновые месторождения, выделяются почти полным отсутствием растительности (что объясняется бедностью питательными веществами почв над перидотитами), то же наблюдается над алмазонасными кимберлитами/*

Очень перспективным представляется тератологический метод – основанный на свойстве растений при повышенных концентрациях элементов в почвах подвергаться морфологическим изменениям (меняется окраска цветов, их форма, цвет листьев; отмечается изменение облика растения и отдельных его участков и т.п.).

Так у Эмольции Калифорнийской цветы в присутствии солей меди – сизые, а при наличии цинка – лимонные.

У полыни Ферганы при обогащении почв железом окраска ярко желто-зеленая.

Известны резкие изменения окраски растений при повышенных концентрациях урана.

Кроме того, на почвах, обогащенных ураном и торием, произрастают растения с аномально развитыми, гипертрофированными формами и нарушенными пропорциями органов (*гигантские или карликовые формы*).

Подобные патологические отклонения от нормы наблюдаются и в случае повышенных концентраций в почвах и других элементов (В, Se, битумы и т.д.).

Собственно биогеохимический метод основан на факте повышенной концентрации химических элементов в растениях, произрастающих на обогащенных этими элементами почвах.

Различают два основных вида концентраций элементов растениями:

1. Когда все растения данной местности, произрастающие на почвах и горных породах с повышенным содержанием того или иного элемента – тоже характеризуются высокими концентрациями этих же элементов;

2. Когда только определенный вид (или род) растений селективно среди других растений исключительно высоко концентрирует данный элемент (примером может служить известные виды Zn, Li, Al и другие виды аномальных флор).

Наиболее эффективные результаты биогеохимический метод дает при поисках месторождений Se, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Ag, Au, Sn, Pb, V, Hg (так как эти элементы образуют легко подвижные простые и комплексные ионы).

Разные растения и разные их части (корни, ветви, листья) нередко по-разному накапливают тот или иной химический элемент.

Как правило, растения с интенсивным водообменом и с глубокими корнями – лучший объект для опробования.

Биогеохимический метод поисков следует применять в тех случаях, когда он обладает преимуществами перед литохимическими методами поисков.

Наиболее целесообразно применение метода:

а) в районах развития современных элювиально-делювиальных и древних кор выветривания с выщелоченными с поверхности литохимическими ореолами рассеяния, характерными для элементов активных водных мигрантов, в условиях гумидной зоны и замедленной денудации;

б) неглубоко погребенных вторичных ореолов при наличии покрова аллювиально-пролювиальных, ледниковых, озерных и др. дальнепринесных отложений ограниченной мощности (2-10 м) в условиях гумидной и умеренно влажной зоны;

с) погребенных вторичных ореолов при наличии покрова дальнепринесных, в т.ч. песчаных отложений эолового и древнеаллювиального происхождения

умеренной мощности (до 20 м), в условиях пустынь и полупустынь аридной зоны, при наличии растений с глубокой корневой системой;

д) заболоченных равнин и торфяников при неглубоком (2-10 м) залегании пород рудовмещающей толщи и отсутствии многолетней мерзлоты;

е) благоприятных для развития биогеохимических ореолов рассеяния.

Биогеохимические поиски проводятся в масштабе от 1:200 000 до 1:2 000 (рекогносцировочные, поисковые, детальные исследования).

В зависимости от задач поисковых работ сети наблюдений определяются специальными расчетами.

Для выявления отдельных рудных тел жильного типа производят сгущение пунктов наблюдения до (2-5 м).

Это связано с заменой более экономичным детальным биогеохимическим опробыванием дорогостоящих мелких горных выработок (канав, шурфов, мелких скважин). при необходимости более детально изучения выявленных биогеохимических аномалий можно перейти к глубоким литохимическим поискам в сочетании с геофизическими и горными работами.

### *ОПЫТНЫЕ РАБОТЫ*

Программой работ предусмотрено решение таких вопросов:

- Выбор объекта опробывания – живой, растительный, опада растительной подстилки, торфа и т.д...

/доказательство отсутствия четких открытых вторичных литохимических ореолов рассеяния при наличии биогеохимических ореолов над известными рудными объектами/.

- определение наиболее распространенных видов растений, которые могут быть использованы для отбора проб, с учетом глубинности съемки и контрастности биогеохимических аномалий;
- геометрические размеры биогеохимических ореолов рассеяния в зависимости от размеров рудных тел и других условий;
- наилучшие условия отбора, обработки и анализа проб.

## Отбор проб растений

Производиться в точках, определяемых согласно выбранной сети, с 20 –30 % отклонениями.

Наиболее благоприятны для опробывания безбарьерные или высокобарьерные по отношению к изучаемым элементам-индикаторам наземные части многолетних растений, имеющих наибольшие глубины проникновения корневых систем.

При использовании древесных и кустарниковых растений следует опробовывать их старые органы, что обеспечивает исключение влияния времени опробывания.

Наиболее подходящими для отбора проб в лесных и таежных районах является кора большинства видов древесных растений, наземные части многолетних трав (например, бобовых, осоковых) и живой мохово-лишайниковый покров.

В степных и пустынных районах объекты опробывания многолетние древесные, кустарниковые и травянистые растения, имеющие наибольшие глубины корней.

При необходимости получения информации о нескольких рудных элементах – на точке наблюдения следует отбирать 2 – 4 биогеохимические пробы, каждая из которых будет давать информацию, не искаженную барьерами поглощения, об определенном элементе-индикаторе или их комплексе.

Объем пробы должен быть достаточным для проведения необходимых анализов.

Для спектрального анализа навеска золы (30 – 100 мг).

Для получения навески золы (0,2 – 0,5 г) – достаточной для проведения 2 – 4 кратного спектрального анализа и сохранения дубликата, масса сырых ветвей должна быть порядка (50 – 100 г), а коры, листьев, зеленых побегов и наземных частей травянистых растений – 50 г.

Отдельные пробы, отбираемые при детализации выявленных биогеохимических аномалий, для которых предполагается проведение химических анализов, должна иметь массу золы не менее (5 – 20 г).

Опробывание травянистых (многолетних) растений следует проводить в течении возможно короткого периода.

Наиболее благоприятным временем опробывания их на большинство рудных элементов является осенне-зимний периоды, после окончания вегетации и созревания семян.

Весенний период и начало лета менее благоприятны для опробования травянистых растений, т.к. в это время происходит наиболее быстрое изменение концентраций рудных элементов в золе, а глубина проникновения корней в рыхлый покров минимальна.

Осенью для ряда рудных элементов установлено увеличение контрастности биогеохимических аномалий.

Отбор проб растений нужно сопровождать необходимым минимумом геологических, почвенных, геоботанических и метеорологических наблюдений.

Определение видов опробуемых растений должно производиться специалистом-ботаником.

Инструменты для отбора проб растений – садовые ножницы, садовый нож, сучкорез и топорик.

Отобранные пробы упаковываются в заранее заготовленные и пронумерованные матерчатые мешочки или бумажные пакеты (15-20 X 20-25 см)

Обработка проб и анализ.

Подготовка проб растений к анализу заключается в их озолении (отмывка в местностях с большим запылением).

Для озоления применяются специальные печи различных конструкций и набор тиглей, позволяющих вести одновременное сжигание 20 – 50 проб.

Возможно также применение газовых печей и горелок различных конструкций.

В труднодоступных условиях и в районах с устойчивой погодой озоление проб удобно производить на костре. При этом (как и в печах) одновременно сжигаются 50 – 100 проб растений и озоление ведется до серой или белой золы.

Затем зола просеивается через алюминиевое или стальное сито.

При озолении растений происходит частичная в идеальном случае полная потеря С, N, S, частичная потеря К, Na, P, Mg и элементов обычно используемых при биогеохимических поисках – Pb, Zn, Cd, Ag, Hg, Se, I и др.

Применение полевых методов озоления сырых проб растений (грбо измельченных до 0,5 – 1 см) при  $T = 600-800\text{ }^{\circ}\text{C}$  потерь не вызывает или оно настолько не велико, что им можно пренебречь.

Биогеохимические пробы (зола растений) при поисках рудных месторождений анализируется, в основном, с помощью эмиссионного спектрального анализа.

При поисках урановой минерализации применяется ( $\alpha$  - анализ) золы растений, а для определения элементов-индикаторов, которые не могут быть проанализированы с помощью обычного спектрального анализа (Au, В, F, As, Cd, Hg и др.),- нейтронно-активационного, химического, специальные спектральные и другие виды анализов.

Современный приближенно-количественный спектральный анализ, модификации которого совершенствуются, позволяет определить 40 – 60 химических элементов из навески 30-100 мг при чувствительности обнаружения многих хим. элементов от 0,0001 до 0,001 % и относительной погрешности  $\pm 20-40\%$ .

Эта точность достаточна, т.к. природные уклонения содержаний рудных элементов в растениях обычно превышают эти величины.

При необходимости случайные ошибки могут быть уменьшены с помощью 2-4 кратного анализа наиболее интересных проб и серии.

При биогеохимических поисках руд. месторождений может оказаться необходимым проведение дополнительных анализов ( в том числе минералогический анализ проб почв, горных пород и руд, а также грунтовых вод).

Изображение результатов анализа и их интерпретация.

Важнейшей операцией обработки биогеохимического опробывания является оценка местного фона ( $C_{\phi}$ ) и нижних аномальных значений содержаний элементов ( $C_a$ ).

Для выделения биогеохимических аномалий необходима надежная оценка параметров местного фона  $C_{\phi}$  и  $\varepsilon$  в золе выбранных растений-индикаторов. Нижние аномальные содержания рудных элементов принимаются согласно критерия  $C_{A,m} = C_{\phi} \cdot \varepsilon^{3/\sqrt{m}}$ , где  $m = 2,3,\dots,9$  – число точек объединенных на биогеохимической карте в единый аномальный контур. Эффективные размеры биогеохимических аномалий следует определять в контуре  $C_{\phi} \cdot \varepsilon^3$ .

Общим правилом является установление фоновых содержаний по рядам однородных проб, принадлежащих одному виду растений или однородному материалу (торф, растительная подстилка).

Фоновые и нижнеаномальные содержания необходимо определять отдельно для разных органов растений, разных сроков опробывания и различных элементарных геохимических ландшафтов.

Данные опробывания оформляют в виде карт (планов) и графиков содержаний элементов по профилям.

На картах и графиках наносят абсолютные содержания элементов в растениях (или в их золе) и при необходимости соотношение содержаний определенных пар элементов.

В качестве пар следует брать хим. элементы, характеризующиеся примерно одинаковым поведением в растениях, но отличающиеся тем, что один из них концентрируется в искомым месторождениях, а другой не образует в данных местностях повышенных концентраций.

В этом случае соотношение пары элементов с большей определенностью отмечает биогеохимические аномалии, т.к. колебания, зависящие от условий поступления элементов в растение нивелируются.

Карты и профили составляют либо на геологической основе, либо в виде калек, накладываемых на геологическую основу.

В случае, когда опробывание в разных частях площади производили не по одному виду растения или в разное время, на карте должны быть оконтурены участки опробывания одних и тех же видов, одного и того же времени пробоотбора, т.е. участки однородных проб.

Более простым приемом является изображение содержания элементов в изолиниях кратных фону ( $C_x/C_\phi$ ).

В этом случае даже опробывание разных видов растений (по одной площади) возможно построение единых изолиний  $C_x$ .

В результате проведения биогеохимических съемок выявляют аномалии, служащие основой для проектирования дальнейших видов детальных поисковых работ и с последующей проходкой горной выработки с целью вскрытия рудного тела.

Основной задачей биогеохимического опробывания является разделение выявленных аномалий на рудные и безрудные и выделение среди предположительно

рудных аномалий объектов различной перспективности и соответственно различной очередности проведения более детальных поисковых и поисково-оценочных работ.

Основными критериями отнесения аномалии к перспективной является геологическое положение участка аномалии и ее количественные параметры: протяженность, продуктивность и возможные, ожидаемые или вероятные ( $P_3, P_2, P_1$ ) прогнозные ресурсы основных рудных элементов.

Важными характеристиками аномалий являются данные о комплексе элементов-индикаторов, количественных отношениях между ними, мультипликативных и др. показателях, позволяющих судить об уровне эрозионного среза рудной минерализации и ее первичных ореолах.

Перспективные биогеохимические аномалии должны подвергаться осмотру на местности с контрольно-детализационным биогеохимическим опробыванием по одному- трем профилям через центры биогеохимических ореолов.

При подтверждении перспективности аномалии производится глубинное литохимическое опробывание, по результатам которого принимается решение о дальнейших геологоразведочных работах на участке аномалии.

Главной задачей предварительного осмотра биогеохимических аномалий на местности является определение объемов детализационных работ, необходимых для надежной оценки их перспективности.

Поскольку большинство площадей биогеохимических поисков располагается в закрытых ландшафтах, в планы геологоразведочных работ по проверке аномалий должны включаться достаточные объемы геологических, геофизических, геохимических работ, в т.ч. бурение скважин с лито- гидрохимическим опробыванием на глубину, заведомо превышающую известную глубину корневых систем опробываемых растений.

Несмотря на более чем полувековую историю развития биогеохимических методов поиска МПИ не нашли широкого практического применения и их эффективность остается пока сравнительно невысокой.

Попытки разработать «зоометрический метод разведки» в рудных районах, основанный на изучении физиологического состояния органов животных и определения в них содержаний химических элементов не заслуживает внимания.

Поиски с помощью специально обученных рудорозыскных собак малоэффективны и не могут конкурировать с литохимическими поисками по вторичным наложенным ореолам рассеяния.

Новые перспективы для поисков погребенных месторождений могут открыться при разработке аппаратуры на принципах бионики.

В настоящее время созданы полимерные первичные преобразователи, способные количественно определять в воздухе концентрации элементов с порогом обнаружения  $1 \cdot 10^{-15} - 1 \cdot 10^{-17}$  Моль/литр.

### **Атмохимические методы поисков**

*Сущность метода заключается в изучении распределения газов в атмосфере, почве и почвенных рыхлых отложениях с целью выявления газовых ореолов скрытых на глубине рудных месторождений, а также прослеживания разломов, в т.ч. и рудоконтролирующих.*

Атмохимические методы особенно эффективны при поисках погребенных рудных месторождений в районах, где рудовмещающие породы перекрыты толщиной более молодых отложений мощностью до нескольких сот метров.

Метод разрешается проводить только в тех случаях и на тех территориях, где эффективность таких поисков полностью доказана опытно-методическими работами

Наиболее широко применение метода:

- а) при поисках радиоактивных руд (радоновая, тороновая);
- б) нефтяных и газовых месторождений.

В настоящее время рассматривается применение метода по комплексу газов (углекислый, углеводороды, He, H, Ar, O<sub>2</sub> и др.) и газортутный метод.

*/эти методы пока находятся в стадии уточнения, совершенствования и апробации/.*

Практические применения получили лишь модификации этих методов, основанные на изучении распределения газовых компонентов в подпочвенной атмосфере рыхлых отложений.

Применение способа наиболее эффективно (целесообразно) на стадии поисков МПИ.

*\на подстадии «геологическая съемка масштаба 1:50000 (1:25000) с составлением крупномасштабных карт» атмосферические методы могут быть выполнены самостоятельно или в комплексе с другими геохимическими методами, если имеются основания предположить наличие на глубине МПИ./*

Особое внимание должно уделено атмосферическим методам на данной подстадии в случаях, когда предполагается в дальнейшем переход к следующей подстадии: «глубинное геологическое картирование с прогнозированием полезных ископаемых», т.к. данные атмосферического опробывания могут иметь значение для определения мест заложения картировочных скважин.

Опытно-методические работы предусматривают решение следующих основных вопросов:

1) выбор целесообразной глубины пробоотбора, позволяющей надежно фиксировать атмосферические ореолы рудных МПИ;

2) выявление ведущего комплекса газовых компонентов, характерных для атмосферических ореолов рассеяния месторождений искомого типа;

3) определение значений параметров местного фона ( $C_{\phi}$ ),  $S(E)$  и  $C_a^{\min}$  содержаний газовых компонентов-индикаторов рудных месторождений, размеров ореолов и т.д.

*опытно-методические работы целесообразно проводить:*

- на заведомо известных крупных погребенных рудных месторождений, при помощи перекрывающихся дальнеприносных отложений ( $h > 10$  м), но во всех случаях нужно получить сравнительные материалы о преимуществе использования

атмохимических методов при поисковых работах в конкретных геолого-ландшафтных условиях.

### ***Отбор и анализ проб***

Отбор проб свободной почвенной атмосферы производится из:

- а) призабойных частей спец. скважин или
- б) путем забивки в грунт соответствующих зондов (в случае газортутной съемки);
- в) при проведении поисков по сорбированным газам (опробуются породы перекрывающего осадочного чехла на заданной глубине).

Газоотбор производится из заранее пробуренных шнековых скважин сразу же после их проходки (пакерзонды или бур.снаряды).

Пробы подпочвенного воздуха отбирают из мелких скважин ( $h=1,5-3$  м).

/отбор газовых проб с помощью специального газоотборника и обязательно ниже зоны интенсивного газообмена с атмосферы/.

На заболоченных или интенсивно увлажненных участках – газокерновое опробывание (отбираются пробы из горных пород в специальные герметические сосуды).

/В лабораторных условиях газ десорбируется и производится его анализ/,

-отбор газовых проб в стеклянные баллончики цилиндрической формы ( $V=0.25$  л) с 2-мя отрезками стеклянных трубочек диаметром 5 мм, впаенным в основание;

отбор проб породы при атмохимических поисках по сорбированным газам производится в стеклянные банки вместимостью – 0.5 л.

основными документами атмохимических поисков являются:

- полевой журнал;
- план расположения профилей, точек;
- план наблюдений (пикетов);
- графики или планы изоконцентраций по участку работ.

В полевом журнале отмечают: номера пикетов, профиля, глубина погружения зондов, характер рыхлых отложений (песок, глины, суглинки).

В примечании отмечают: геоморфологические данные (склон, вершина, долина, плато и д.р.). Характер грунта (плотный, рыхлый); наличие влаги в грунте.

/фиксируется: температура почвы 3 раза, погода: ветер, солнечно и т.п.

повторно-контрольный пробоотбор производится в объеме 10% от общего числа точек наблюдения в полном соответствии с требованием инструкции.

Интерпретация результатов

При интерпретации результатов геохимических методов рудных месторождений особое внимание уделяется:

а) геолого-структурному положению выделенных газовых аномалий и связи с дезъюктивными тектоническими нарушениями, зонами повышенной пористости и трещиноватости горных пород;

Камеральная обработка предусматривает построение карт изоконцентраций и планов-графиков газов в масштабе поисков.

По характерным профилям строятся геологические разрезы с графиками концентраций газов.

Для усиления контрастности слабых газовых аномалий, связанных с процессами окисления, происходящих на глубине эффективно построение карт и графиков мультипликативного показателя

$$CO_2 / \Delta O_2 \text{ где } \Delta O_2 = C_i - C_{\phi}$$

Оценка выявленных геохимических аномалий начинают с их геологического осмотра на местности и с производства повторно-контрольных измерений.

В дальнейшем на участках аномалий (с захватом фоновой области) производится детализация, при которой число газовых компонентов (определяется в пробе) целесообразно увеличить против первоначального.

Важнейшее значение для установления рудной природы геохимических аномалий имеет их подтверждение результатами наземных литохимических поисков, основанных на выявлении вторичных наложенных ореолов рассеяния рудных элементов.

Окончательное решение вопроса о перспективности геохимических аномалий выносятся после проведения глубинного литохимического опробования.

Для этого: по 3-5 профилям, пересекающих вкост простирания в ее центральной части, проходятся скважины с шагом 50-100 м с пробоотбором из пестроцветного горизонта остаточной коры выветривания (2-3 пробы из каждой скважины) или при

отсутствии коры выветривания из коренных пород фундамента с углубкой в них на 4-5 метров.

Геохимические поиски глубокозалегающих рудным месторождений по металлоорганическим формам нахождения элементов (МПФ)

Одним из путей увеличения глубинности поисков является использование геохимических методов, основанных на закономерностях миграции подвижных форм нахождения рудных элементов от рудных источников к поверхности.

При пострудных изменениях в результате электрохимических и химических процессов происходит преобразование рудного вещества, переход рудных элементов из закрепленных – в подвижные формы и миграция их в окружающую среду.

Последующее взаимодействие подвижных компонентов с вмещающей средой приводит к образованию ореолов рассеяния с широким спектром вторичных форм нахождения элементов.

Последние закономерно распределяются относительно оруденения, обуславливая вертикальную и горизонтальную зональность в распределении форм нахождения элементов.

Зональность проявляется в относительном изменении состава форм при удалении от оруденения, в локальном распределении отдельных форм около руд и преимущественном нахождении соответствующих форм в различных вертикальных зонах.

Закономерности распределения различных групп форм нахождения элементов в каждой зоне, могут быть использованы для поисков рудных месторождений.

Для глубинных поисков целесообразно исследовать горизонт почв, в котором элементы преимущественно находятся в металлоорганических, воднорастворимых и сорбированных формах.

Почва – сложное образование, где существенную роль играют органические соединения, являющимися активными геохимическими аккумуляторами подвижных форм.

Накопление элементов в почвах происходит в виде гуматов и фульватов металлов, а также других металлоорганических соединений.

На рудных участках их больше, чем на безрудных.

### **Поиски по металлоорганическим формам (МПФ)**

Наблюдения ведутся путем отбора проб почв; выделения из них гуматов и фульватов и определение в них интересующих элементов.

Анализ почвенных проб с определением в гуматно-фульватном комплексе хим. элементов позволяет обнаружить рудные объекты под покровом рыхлых отложений мощностью более 100 м.

Выделение из почв гуматов и фульватов производится с помощью обработки проб 0,1 м раствором пирофосфата натрия.

За счет его селективного действия гуматы и фульваты переходят в раствор и отделяются от остальной пробы.

Часть полученного раствора используется для определения (С- углерода), который является мерой оценки органического вещества в составе гуматно-фульватного комплекса, другая часть для оценки (определения металлов).

Органические соединения, перешедшие в раствор, разрушаются  $H_2SO_4$  и  $HNO_3$  и металлы переводятся в соляно-кислый раствор, где анализируются искомым элементом, например, Mo, Cu, Fe.

Результаты представляются в виде отношения Me/C % (металл/углерод).

### **Анализ геохимических проб**

#### ***Основные методы определения низких содержаний элементов***

Практическая эффективность любого геохимического метода в значительной степени зависит от наличия подходящих для анализа проб метода (системы приёмов в определённой деятельности ) и методики (совокупности приёмов практического выполнения чего-либо) исследований.

Определение содержаний химических элементов или других показателей в пробах можно производить любыми высокопроизводительными и дешёвыми методами экспресс-анализа, обеспечивающими необходимую чувствительность, достаточную точность и комплексность определений.

Соответственно конкретной задаче геохимических исследований для анализа проб применяют один или несколько методов, в совокупности удовлетворяющим задачам работ.

Необходимо, чтобы методика была простой и анализы можно было бы поручить сравнительно слабо подготовленному персоналу, а оборудование было портативным и в случае надобности аналитическая лаборатория могла быть развёрнута вблизи места полевых работ.

Методика определения очень малых концентраций элементов, обычно, включает четыре (4) стадии:

- 1) Прежде всего проба должна быть обработана и подготовлена к транспортировке, хранению и последующим этапам анализа;
- 2) Пробу подвергают частичному или полному разложению с целью выделения подлежащего определению элемента, в такой форме с ним легко манипулировать;
- 3) В третью стадию отделяют определяемый элемент от других компонентов, которые могут мешать при дальнейших определениях;
- 4) Определение содержаний искомого элемента.

При применении некоторых методов определения очень низких содержаний элементов (например, рентгеноспектрального анализа) одна или две промежуточные стадии могут быть исключены.

/при использовании некоторых методов анализа (например, колориметрии и эмиссионной спектрометрии) несколько стадий может быть по существу проведено одновременно, как единый процесс/.

Подготовка пробы.

Пробы любого природного материала всегда нуждаются в предварительной обработке до химического анализа.

Цель такой обработки может заключаться в том, чтобы:

- 1) Придать пробе форму, удобную для транспортировки и хранения;
- 2) Сделать пробу однородной, чтобы устранить случайные отклонения;
- 3) произвести предварительное разделение элементарных компонентов в соответствии их нахождением в различного рода обломочных частиц.

Обычно перед отправкой в лабораторию из проб удаляют воду. Вода не только ненужный компонент проб обломочного или органического материала, она может даже быть серьезной помехой при последующей обработке.

Влажные пробы вызывают коррозию контейнеров (металлических) и разрушают бумажную упаковку.

Влажный обломочный материал труднее измельчать и просеивать.

Кроме того, результаты анализа обычно желательно давать в пересчете на сухое вещество, так как пробу перед взвешиванием следует высушить.

Пробы почвы или растений обычно сушат на солнце или в сушильных печах, установленных в полевом лагере.

Неорганические компоненты проб воды обычно перед анализом предварительно концентрируют посредством выпаривания в лаборатории или ионного обмена (в полевых условиях).

Пробы породы или растений дробят и растирают в ступке до порошкообразного состояния. Такое измельчение увеличивает площадь поверхности пробы, подвергающейся последующему химическому воздействию, и придает пробе однородность.

Разделение материала пробы по крупности преследует 2 (две) цели:

Во-первых, из пробы удаляются более крупные обломки, которые повторно измельчаются, и таким образом повышается однородность пробы.

Во-вторых, отделяются и удаляются крупные зерно кварца или других разубоживающих минералов, чтобы на анализ поступал только тонкозернистый материал с высоким содержанием металлов, что особенно важно из пробы почв.

В пробах обломочного материала перед анализом можно произвести разделение минералов различными другими способами, используя физические свойства минералов (удельный вес, магнитные или электрические свойства).

## Разложение пробы.

Способ извлечения микроэлемента из пробы породы, почв или растительного материала зависит от характера связей этого элемента в пробе.

Для извлечения элемента необходимо разрушение твердой фазы и выделение элемента в какой-либо реакционноспособной форме.

Испарения. Пробу можно частично или полностью разложить посредством испарения при очень высокой температуре электрического разряда (эмиссионная спектрометрия), при более умеренной температуре пламени (пламенная фотометрия) или в электрической дистилляционной печи (дистилляция ртути (Hg)).

Сплавление. Эффективным методом разложения пробы является ее сплавление с неорганической солью, которая плавится при довольно низкой температуре и в то же время способна оказывать сильное химическое воздействие на пробу. Характер химического воздействия флюсов на пробу может быть кислым ( $\text{KHSO}_4$ ), щелочным ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) или окисляющим ( $\text{Na}_2\text{O}_2$ ).

Сильное воздействие кислотами. Концентрированные минеральные кислоты (особенно при нагревании) разрушают многие минералы, в том числе некоторые из обычных силикатов (минералы глин, слюды).

Минеральные кислоты могут вступать в реакцию либо только из-за высокой концентрации в них ионов водорода ( $\text{HCl}$ ), либо вследствие их дополнительных коррозионных химических свойств окисляющего ( $\text{HNO}_3$ ) или дегидрирующего (концентрированная  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) воздействия.

Фтористо-водородная кислота – единственная из водных кислот, которая разрушает силикатную кристаллическую решетку большинства породобразующих минералов.

Воздействие слабыми водными экстрактами. Часть содержащегося в пробе микроэлемента, обладающая слабыми обменными связями или находящаяся в какой-либо другой легко растворимой форме, может быть извлечена при помощи соответствующих водных реагентов.

К последним относятся кислоты ( $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), растворы комплексообразующих веществ (соли лимонной и винной кислот) или обыкновенная вода.

Окисление. Неорганические компоненты растений или органических почв могут быть выведены для последующего определения лишь после разрушения органического вещества, либо прокаливанием, либо окислением в растворе одного из сильных химических окисляющих агентов ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ).

### **Отделение элемента**

После выделения микроэлемента из пробы, отделяют его от выделившихся одновременно с ним других элементов.

Процесс разделения часто приводит к концентрированию элемента в определенной фазе, что повышает эффективную чувствительность метода в целом.

В тех случаях, когда содержание искомого элемента чрезвычайно низкое (например, в природных водах) обогащение пробы этим элементом часто имеет весьма важное значение для его определения.

Отделение в парообразной форме. Может дать в высшей степени точные количественные данные и результаты, и поэтому этот способ особенно ценен для некоторых целей.

Отделение может быть осуществлено методами дистилляции и конденсации жидкой фазы (например, для самородной Hg), возгонки твердой фазы (возгонка  $\text{SnJ}_4$ ) или ионизации атомов в разряженном пространстве при помощи сильно заряженного электрода, как это осуществляется в масс-спектрометре.

Отделение в жидкой фазе. Многие методы разделения при определении очень малых содержаний элементов заключаются в экстрагировании растворителями в среде жидкость-жидкость, что способствует перемещению растворенного вещества между 2 несмешивающимися жидкими фазами.

При экстрагировании растворителями необходимо сильное механическое встряхивание системы для эмульгирования обеих составляющих фаз и увеличения, таким образом, эффективной площади поверхности, через которую происходит перемещение растворимых компонентов.

Отделение можно облегчить, используя соответствующие комплектные агенты, которые изменяют растворимость микроэлемента в этих фазах (2-х).

Экстрагирование растворителями является основой многих методик калориметрического анализа, широко применяющихся при геохимических поисках.

Отделение в твердой фазе. Твердая фаза, содержащая искомые элементы может быть отделена от жидкой фазы посредством ионного обмена или осаждения. Эти методы можно использовать для проб природных вод или водных растворов, полученных при помощи некоторых способов экстрагирования.

### **Анализ вещества**

По смысловой нагрузке термин «анализ» совпадает с термином (ГОСТ 16 263-70) «измерение».

Термин «измерение» допускается для физических методов, анализа проб, выполняемых без предварительной химической подготовки к анализу.

Единицы количества вещества и содержания компонентов в веществе в МСЕ (СИ) выражается в Кг и в молях, а содержание компонентов вещества – в долях массовых, молекулярных или объемных.

Моль – количество вещества системы, содержащей столько же структурных элементов, сколько содержится атомов в углероде массой 0,012 кг.

При применении моля структурные элементы должны быть специализированными и могут быть атомами, молекулами, ионами, электронами и др. частицами или специализированными группами частиц.

Обозначение: международное «mol», русское «моль».

Массовая доля  $I$ - компонента в веществе – отношение массы  $I$ - его компонента к общей  $\sum$  вещества, выражается в долях %.

Молекулярная доля – отношение количества вещества  $I$ -его компонента содержащегося в газе, к общему количеству газа.

Объемная доля – отношение объема  $I$ -его компонента к общему объему вещества.

Массовая, молярная, объемная доли компонента вещества – относительные безразмерные величины.

В связи с этим единицами названных величин являются доли.

Не допускается использование г/кг,  $1/м^3$ , г/г.

Массовые концентрации – размерные величины, они выражаются в единицах г/т, мг/л, кг/м<sup>3</sup>.

Термин «концентрация» по отношению к безразмерным величинам использовать не следует.

Качество анализов определяется:

- их точностью;
- правильностью;
- сходимостью;
- воспроизводимостью;

/Обобщенной характеристикой качества анализа является точность/.

Качество анализов, отражающих близость

Результатов  
к истинному  
значению  
анализируемой  
величины

К нулю  
систематических  
погрешностей в  
их результатах

Точность

Правильнос  
ть

Результатов анализов выполненных

В одинаковых  
условиях

В различных  
условиях (время,  
место, методы,  
средства и д.р.)

Сходимость

Воспроизводимос  
ть

Количественные определения элементов

**Весовой метод.** Заключается в взвешивании выделенного компонента. На обычных лабораторных весах трудно взвешивать количества вещества, значительно меньше 100 мкг.

Поскольку при геохимических поисках почти всегда требуется определение величин на несколько порядков ниже, чем указанная, весовые методы в этом случае, в общем, малоприемлены. Исключение составляет чрезвычайно чувствительный пробирный анализ для определения Au, Ag и металлов платиновой группы.

**Калориметрия.** Метод основан на явлении поглощения света. Поглощение света проявляется заметнее только в определенной области спектра. Поэтому при калориметрическом методе определение концентрации элементов производят только в окрашенных растворах.

Для каждого химического элемента имеется свой реактив, вызывающий определенную окраску раствора, в котором имеется данный элемент.

Определение концентрации элемента в исследуемом растворе производится путем сравнения интенсивности окраски исследуемого раствора с эталонным, содержащим этот же элемент.

В зависимости от способа достижения равенства окраски исследуемого и эталонного растворов различают две разновидности калориметрического анализа:

Метод цветной шкалы и сравнения интенсивности окраски раствора.

Микроэлемент с помощью растворителя переводят в соединение, которое в растворе или иной форме суспензии (лат «подвешивание») в соответствующей жидкой среде будет поглощать или рассеивать свет с определенной длиной волны.

В тех случаях, когда такое поглощение или рассеяние света количественно связано с содержанием металла, то этот эффект может быть использован, как метод количественного анализа.

Разделение элементов при помощи экстрагирования и определение их методом колориметрии часто можно сочетать, используя два органических растворителя, в одном из которых соединение искомого элемента образует сильно окрашенный раствор.

Измерения производят при помощи калориметра (прибор для измерения интенсивности окраски /цвета/), которые разделяют на визуальные и объективные (в основном, фотоэлектрически).

В визуальных цвет измеряется путем сравнения окраски анализируемого раствора со стандартным и выравнивания интенсивности света, проходящего через эти растворы обычно путем изменения толщины слоя.

В объективных (фотоэлектрических) для измерения цвета применяют фотоэлементы.

Из реактивов при колориметрическом определении металлов, наибольшее распространение получили органический реактив (дифенил-тиокарбазон (детизон)).

Дает яркоокрашенные соединения /от желто-оранжевого до фиолетово-красного цвета/ со многими металлами.

Биохиолин (на медь), дитинол (цинка) на Mo, W, альфа-фурилдиоксин на Pt, Pb).

Преимущества применения калориметрии при геохимических поисках заключается в простоте и портативности оборудования и привлечении для анализа низкоквалифицированных работников.

Недостаток – одновременно можно определять только один элемент или небольшую группу элементов.

### ***Турбидиметрия и нефелометрия.***

Сущность этих методов заключается соответственно в поглощении и рассеянии света (с волнами различной длины) суспендированными частицами осадка, содержащего подлежащий определению элемент.

Наиболее распространен метод – турбидиметрическое определение сульфата после его осаждения в форме  $BaSO_4$ .

### ***Капельный анализ***

Некоторые микроэлементы можно перевести в сильноокрашенные соединения, образующие при нанесении их на плотную поверхность (обычно бумага) цветные пятна.

По цвету пятен обычно проводят количественное определение элемента.

При соблюдении соответствующих предосторожностей этот метод может быть полуколичественным.

Преимущества, что и колориметрических, но точность несколько меньше.

### **Хроматография на бумаге**

Используется на ряд элементов U, Co, Cu, Ni, Be, Nb, Ta, Ti, Th, Ge.

Разделение ионов можно произвести используя различную скорость их движения в растворителе, когда он под действием капиллярных сил поднимается по полоске фильтрованной бумаги.

При соответствующим образом контролируемых условиях ионы располагаются на бумаге в виде ряда последовательных полос в соответствии с силой их сцепления с целлюлозой бумаги.

После высушивания, бумагу проявляют, подобно фотографической пленки, с помощью раствора реагента, образующего окрашенные соединения с данными ионами.

Элемент определяется по цвету окрашенного соединения или по его относительному положению на хроматограмме.

Содержание определяемого элемента устанавливают по интенсивности окраске и ширине полосы.

Важной особенностью метода (хроматографии на бумаге) является возможность отделения искомого элемента от элементов, мешающих его определению.

Так, например, уран перед его определением может быть отделен от Fe, а ниобий - от тантала.

Преимущество метода перед калориметрией и капельным анализом в том, что в некоторых случаях можно одновременно отделять и определять 2 (два) и более элементов, хотя и не всегда с желательной точностью.

Серьезные недостатки этого метода – он требует сравнительно постоянных условий температуры и влажности, которые трудно поддерживать вне надлежащим образом оборудованных лабораториях или определенных климатических условиях.

### ***Флуоресцентный анализ***

Пробы, содержащие уран, после сплавления с соответствующим флюсом и охлаждения, при активации ультрафиолетовыми лучами излучают видимую люминесценцию.

При должным образом контролируемых условиях интенсивность люминесценции количественно пропорционально содержанию урана в пробе вплоть до очень низких его концентраций.

Этот эффект может быть измерен либо визуально путем сравнения с эталонами, либо с помощью приборов с фотоэлектрическими устройствами. (это один из самых точных и в то же время самых простых методов определения следов урана).

Люминесцентный перловый анализ – применяется для определения концентрации ( $U^{238}$ ) в геохимических пробах.

В его основу положено свойство некоторых веществ (NaF, KF), активированных ураном люминесцировать под действием ультрафиолетовых лучей.

Интенсивность люминесценции перла из этой соли пропорциональна концентрации в нем урана.

Определение Cd производится на люминесцентных фотометрах ЛЮФ-55 и ЛЮФ-57 путем сравнения интенсивности свечения исследуемых перлов с эталонными, для чего фотометры градуируется с помощью эталонных перлов с известной концентрацией урана.

### ***Пламенная фотометрия***

Многие элементы можно испарить и ионизировать при нагреве в пламени.

В этом состоянии некоторые элементы дают характерное излучение в видимой или близкой к ультрафиолетовой части спектра.

Ионы, и следовательно элементы, могут быть определены качественно по проявлению спектральных линий с характерной длиной волны, а количественно – по интенсивности этих линий.

Преимущество метода – он позволяет очень точно определять некоторые элементы, особенно щелочи и щелочные земли, которые труднее определить другими методами.

Недостаток – очень не многие микроэлементы поддаются определению этим методом, причем для них может оказаться необходимым некоторое предварительное концентрирование для определения содержания в пределах нормальных фоновых значений.

### **Электрические измерения – полярография**

Ряд аналитических методов основан на определении (с помощью приборов) электрических свойств растворов, служащих критерием для определения содержащихся в растворах ионных форм и их концентраций.

/Примерами могут служить методики определения рН и Еh и конечной точки тестирования/.

Единственным электрическим методом тестирования, широко используемым при геохимических поисках является полярографический метод.

Он заключается в наложении на два опущенных в изучаемый раствор электрода постоянно возрастающего потенциала.

На индикаторном поляризуемом электроде в результате восстановления ионов возникает слабый ток, определяемый характером ионных форм, присутствующих в растворе, и их концентрацией.

Потенциал, при котором происходит восстановление, указывает на форму восстанавливаемых ионов; второй электрод необходим для сравнения.

Преимущества – в его высокой точности и непрерывности записи результатов.

Сущность полярографического метода – исследуемый раствор пробы наливают в специальный сосуд – электролизер, где имеются электроды.

Если к электродам приложить разность потенциалов ( $\Delta U$ ), то через раствор пройдет ток в результате направленного движения ионов.

Ионы металлов (несущие положительный заряд) будут двигаться к катоду, где они восстанавливаются и выделяются на его поверхности.

Если постепенно изменять ( $\Delta U$ ) (от 4 до 5 В), то можно увидеть, что ток увеличивается непропорционально увеличению напряжения.

Это объясняется тем, что ионы различных металлов восстанавливаются на катоде только при определенных значениях потенциала катода, который называется потенциалом восстановления.

На вольт-амперной кривой появляется ступенька-скачок тока, вызванный восстановлением ионов одного элемента.

Эта ступень называется полярографической волной.

Концентрация элементов зависит от высоты ступеньки, которая называется высотой полярографической волны и от потенциала средней точки волны, которая называется потенциалом полуволны.

Зная потенциалы полуволны и высоту полярографической волны с помощью специальных таблиц (полярографические спектры) определяют элемент, а также его концентрацию в растворе, а потом и пробы.

Запись полярограмм – автоматическая.

Квадратоволновая и высокочастотная полярография отличаются также исключительно высокой чувствительностью, что является большим достоинством при определении низких содержаний элементов (например, природные воды).

Недостаток – высокая стоимость оборудования, необходимость наличия хорошо оборудованной лаборатории и квалифицированного персонала, а также трудность поддержания стандартных условий при многообразии применяющихся в настоящее время приборов и методик.

### ***Радиометрические методы***

Уран, торий и калий-40 обладают естественной радиоактивностью.

Нерadioактивные элементы можно сделать радиоактивными, подвергнув их облучению нейтронами или гамма-квантами.

Элементы с естественной или искусственной радиоактивностью дают гамма-излучение с характеристической энергией.

Элемент определяется по  $E_{\gamma}$  - излучения, а содержание элемента – по интенсивности  $\gamma$  -излучения при данном энергетическом уровне.

Преимущества спектроскопии – в очень высокой чувствительности, которая для некоторых элементов может быть на порядок выше, чем при применении других наиболее чувствительных аналитических методов.

Недостатки – метода высокая стоимость анализа, трудность получения источников нейтронов для активации. Необходимо наличие хорошо оборудованной лаборатории и опытного высококвалифицированного персонала.

Однако некоторые радиометрические методы основаны на специфических ядерных реакциях, не требуют тяжелого оборудования.

### ***Рентгеноспектрометрия***

Внутренние орбитальные электроны могут быть активированы рентгеновскими лучами таким образом, что они будут излучать вторичные рентгеновские лучи, длина волн которых будет характерной для активированного элемента.

Преимущества и недостатки рентгеноспектрометрии те же, что и эмиссионной спектрометрии, но при этом пробы не разрушаются.

Спектрометрия эффективна для анализа на ряд элементов, которые не поддаются определению с помощью эмиссионных методов, т.е. пригодна практически для всех элементов с порядковыми номерами в периодической таблице выше титана.

### ***Эмиссионная спектрометрия.***

Почти все элементы при испарении и ионизации под действием высокой температуры электрического разряда дают излучения с характерной (длиной волны) в ультрафиолетовой части спектра.

Как и при пламенной фотометрии, элемент определяют по появлению линии спектра с характерной длиной волны ( $\lambda$ ), а его содержание - интенсивности линий.

Измерения линий можно производить, фотографируя их или непосредственно электронными фотометрами.

Преимущества метода – возможность одновременного определения большого числа элементов, непрерывная запись анализа на фотопленке или фотопластинке и очень низкая стоимость одного определения при большом объеме работ.

Недостатки – заключаются в высокой стоимости основного оборудования и, следовательно, неприменимости метода при небольших объемах работ, а также в необходимости привлечения высококвалифицированных работников.

### ***Эмиссионный спектральный анализ (ЭСА)***

ЭСА – основан на регистрации спектров испускания атомов химических элементов в состоянии возбуждения.

Это позволяет проводить идентификацию элементов с помощью таблиц и атласов спектральных линий.

О концентрации (массовой доле) химических элементов судят по интенсивности аналитических линий или по вызываемому ими почернению на фотопластинке.

Интенсивность спектральных линий является функцией многих параметров.

В практике считается, что интенсивность аналитических линий ( $J$ ) связана с концентрацией химических элементов в пробе.

$J = aC^b$       а и в – параметры, устанавливаемые экспериментально путем фотографирования спектров эталонных проб.

Испарение пробы и возбуждение атомов с последующим излучением осуществляет источник света.

При анализе геологических проб источник света – электрическая дуга переменного тока (10-30 А) зажигаемая с помощью генераторов (ДГ-1, ДГ-2, ИВС-28 и др.) образование спектра – спектральном приборе. Он называется спектрографом (если спектр фиксируется на фотопластинку) и квантометром (при фотоэлектрической регистрации).

Приборы - дифракционные спектрографы ДФС-8, ДФС-13 (комплектующиеся дифракционными решетками 600, 1200, 1800 штр/мм).

В зависимости от применяемых решеток может быть получена разная дисперсия (но у них слабая светосила).

Хорошей дисперсией и светосилой обладает малогабаритный (со скрещенной дисперсией) спектрограф типа СТЭ-1.

Призмённые спектрографы – ИСП-22, ИСП-28, ИСП-30 обладают небольшой дисперсией, но хорошей светосилой.

При геохимических поисках – полуколичественные и приближенно-количественные варианты ЭСА ПКЭСА имеют огромные преимущества по сравнению с другими аналитическими за исключением точности это быстрота и простота, универсальность и массовость, возможность одновременного определения большого числа химических элементов.

#### **Атомно – абсорбционный метод**

Основным элементом является лампа с полым катодом, являющаяся источником излучения строго определенного спектрального состава, свойственного одному элементу.

Исследуемые элементы пробы переводятся в растворенное состояние и раствор вводится в пламя газовой горелки.

Излучение лампы с полым катодом избирательно поглощается нейтральными атомами пара, полученного испарения пробы.

Первичное излучение лампы в связи с этим ослабляется пропорционально концентрации исследуемого элемента в пробе.

Атомно-абсорбционные спектрометры выполняются в СНГ и за рубежом.

В СНГ спектрометры типа С-302 с монохроматором, в котором используется дифракционная решетка 1200 нм/м.

Комплект ламп с полым катодом позволяет определять концентрации большого числа элементов.

Прибор используется для работы в различных отраслях народного хозяйства.

## *Атомно-абсорбционный анализ (ААА)*

Автор: А.Уэлш (Австралия, 1955 г.)

Основан на просвечивании атомизированных паров исследуемой пробы монохроматическим светом с длиной волны, соответствующей резонансной линии поглощения определяемого элемента.

Атомное поглощение характеризуется (экспериментальным законом) уменьшения интенсивности проходящего света

$$Y = Y_0 l^{k_v \cdot l}$$

где:  $Y$  - интенсивность падающего света;

$k_v$  - коэффициент поглощения света (зависит от частоты);

$l$  – длина поглощающего слоя.

Установка состоит из следующих основных блоков:

Источник резонансного излучения – обеспечивает интенсивное монохроматическое излучение просвечивающей линии определяемого элемента. Для этого применяются лампы с полым катодом и высокочастотные безэлектродные лампы.

Атомизатор – обеспечивает перевод пробы в атомарный пар. Применяются атомизаторы 2-х видов:

Плазменные – распыленная проба в виде раствора подается в пламя смеси воздуха и горючего газа (пропан, ацетилен и др.);

Электротермические – проба помещается в графитовое устройство, разогреваемое эклектическим током.

Спектральный прибор (монохроматор) – служит для выделения монохроматической линии определяемого элемента.

Индикация и регистрация сигнала – осуществляется по стандартным схемам. Используются ФЭУ с выходами на самописец, цифровой вольтметр, цифровая печать и т.д.

Современные приборы для ААА (Сатурн-2, С-112, СА-2) автоматизированы.

При порогах определения рудных химических элементов, близких ПК ЭСА, ААА существенно превосходит его по точности, уступая однако в производительности.

Это связано с переводом проб в раствор. Анализ порошковых проб ведет к улучшению «порога» до  $10^{-6}$  %, что делают ААА весьма перспективным в поисковой геохимии.

Ртутно-абсорбционные фотометры предназначены для определения содержания ртути.

Действие прибора основано на поглощении энергии монохроматического излучения ( $\lambda=253,7$  нм) при пропускании его через газовую кювету с парами ртути.

Источником монохроматического излучения служит ртутная лампа.

Для повышения чувствительности анализа пары ртути перед напуском в измерительную камеру концентрируют на (золотом) Au сорбенте. Десорбция достигается нагревом сорбента до  $T=600^{\circ}$  С.

Химико-адсорбционный анализ на золото.

Au имеет низкий кларк  $/4,7*10^{-7}\%$ , но еще крайне равномерно распространено в рудах.

Предел обнаружения Au обычным ЭСА ( $5*10^{-4}\%$ ), но метод не совсем эффективен.

Прямое определение низких концентраций Au (в пробах) возможно нейтронно-активационным методом.

При анализе рудных проб используют: пробный и атомно-адсорбционный анализы при поисковых (геохимических работах) используют химико-адсорбционный метод анализа со спектральным окончанием. (предложен в 1955 г. Н.И.Сафроновым).

Навеска истертой пробы (10 г) для обогащения разлагается царской водкой и золото адсорбируется активированным углем. Уголь – озоляется и полученная зола анализируется ПК ЭСА.

/В результате 2-х этапов обогащения пробы достигается предел обнаружения Au (порядка  $5*10^{-7}\%$ )/.

С целью улучшения чувствительности анализа использовалась навеска (P=50 г) – осаждение проводилось гидроокислом железа.

Оптимизированные условия анализа – уменьшалась навеска угля с 1г до 0,2 г., увеличение силы тока и оптимизация условий разряда /Достигнут предел обнаружения  $2*10^8 \%$ /

Сейчас – определение золота в пробах ( $1,8 \cdot 10^7$  %) проводится с использованием экстракции Au раствором (ди-Н-бутилсульфида в толуоле), высушивание экстракта при комнатной температуре на угольном коллекторе с 0,5 % и спектральным анализом.

Применялись А-А-А и атомно-флуоресцентное определение золота в порошковых пробах.

При анализе рудных проб на золото настоящее время практикуется его предварительное извлечение с помощью гидравлических классификаторов из больших навесок, а затем ААА «хвостов».

Считается, что навеска пробы 30-50 г достаточно представительна.

### ***Масс-спектрометрический анализ***

МСА применяется для изучения качественного и количественного анализа газовых смесей и установления соотношения изотопов хим. элементов в их молекулах.

Анализ основан на разделении моноэнергетического пучка ионов, пересекающих магнитное поле, направленное к нормали к их движению.

Ионизация молекул (ионов) исследуемого вещества достигается электронным ударом.

Траектория частиц в магнитном поле определяется соотношением их массы и заряда ( $m/q$ ), ионы с различной массой взаимнообособляются и образуют масс-спектр.

Разделенный пучок попадает в щелевой приемник, измеряющий суммарный ионный ток частиц одной массы.

Для увеличения селективности анализа сложных многоатомных соединений с близкими молекулярными массами исследуемое вещество предварительно разделяют на хроматографических колонках.

Масс-спектрометрический метод позволяет для малого объема газа одновременно получать информацию о содержаниях микро- и макрокомпонентов в широком диапазоне концентраций от  $<1 \cdot 10^{-6}$  % до  $\approx 100$  %.

Эмиссионный спектральный анализ (ЭСА)

(продолжение)

Пари ПК ЭСА порошковые пробы вводят в зону разряда способом просыпки-вдувания или испарением из кратера угольного электрода.

При просыпки – улучшаются пределы обнаружения легко- и среднелетучих химических элементов;

- улучшается воспроизводимость анализа;
- достигается более высокая производительность труда за счет уменьшения экспозиции (до  $T=20-30$  сек).

Специальные аппараты (УСА-4, УСА-5, УСА-6, АИ-3) позволяют автоматизировать введение порошковых проб в зону разряда.

## **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

В пробах определяется до 40 химических элементов.

При визуальной оценке концентраций (полуколичественный анализ) для рассмотрения спектрограмм используются увеличительные аппараты-спектрометры, лупы.

Для количественной оценки почернений аналитических линий – микрофотометры, денситометры.

Точность результатов зависит от многих факторов. Иногда точность «полуколичественных» методов выше, чем точность результатов, полученных при инструментальном фотометрировании.

Поэтому: «полуколичественными» являются не методы, а «количественными» результаты анализов.

При ПК ЭСА жесткое требование:

- получение результатов анализа не менее, чем с 10-ю дискретными цифрами на каждый порядок содержаний определяемых элементов.

Этот обязательный ряд (1, 1.2, 1.5, 2, 2.5, 3.0, 4.0, 5.0, 6.0, 8.0) с достаточным приближением соответствует равномерной логарифмической шкале.

Все результаты анализа должны выражаться в конкретных цифрах, не допуская символы «>» или «следы».

Спектральный анализ не потерял своего значения: до настоящего времени ПК ЭСА продолжает применяться в качестве главного аналитического метода при геохимических поисках МПИ.

### **Основная литература**

1. Алексеенко В.А. Геохимические методы поисков месторождений полезных. М., Высшая школа, 1989. 2002 ( 3-е изд).

2. Беус А.А., Григорян С.В. Геохимические методы поисков месторождений твердых полезных ископаемых. М, Недра , 1975.

3. Квятковский Е.М. Литохимические методы поисков эндогенных рудных месторождений. Л., Недра, 1977.

4. Левенсон А. Введение в поисковую геохимию. М., Мир, 1976.

5. Соловов А.П. Геохимические методы поисков месторождений полезных ископаемых. М., Недра, 1985.

6. Толстой М.И. Основы геохимических методов поисков рудных месторождений. Киев, “Вища школа”, 1976.

7. Хокс Х.Е., Уэбб Дж.О. Геохимические методы поисков минеральных месторождений.

#### Дополнительная

1. Аристов В.В. Методика геохимических поисков твердых полезных ископаемых. М., Недра, 1984..
2. Бойль Р. Геохимические поиски. М., Мир, 1973.
3. Барабанов В.Ф. Геохимия. Л., Недра, 1985.
4. Бойцов В.Е. Геология урановых месторождений. М., Недра, 1988.
5. Каждан А.Б., Соловьев Н.Н. Поиски и разведка месторождений редких и радиоактивных металлов М., Недра , 1982.
6. Ковалевский А.Л. Биогеохимические поиски рудных месторождений. М. Недра, 1974.
7. Перельман А.И. Геохимия. М., Недра, 1990.
8. Русанов А.К. Основы количественного спектрального анализа руд и минералов. М., Недра, 1978.
9. Якубович А.Л. и др. Ядерно-геофизические методы анализа минерального сырья. М., Атомиздат, 1986.
10. Соловов А.П., Матвеев А.А., Ряховский В.М. Геохимические методы поисков рудных месторождений. Сборник задач. М., изд. МГУ, 1978.
11. Бондарев Л.Г. Ландшафты, металлы и человек. М. «Мысль», 1976.
12. Бондарев Л.Г. Микроэлементы: благо и зло. М. , Мысль, 1989.
13. Глазовская М.А., Парфенова Е.И., Перельман А.И. Борис Борисович Полюнов М., Наука, 1977.
14. Лукашев К.И. Кладовая планеты. М., «Знание», 1974.
15. Маркелова Л.П. Ключи к планетам. М., «Знание», 1976.