

К ВОПРОСУ О ГИДРОГЕОХИМИЧЕСКОМ МЕТОДЕ ПОИСКОВ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ И НЕКОТОРЫХ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

П. А. УДОДОВ и И. П. ОНУФРИЁНОК

(Представлено профессором доктором Ф. Н. Шаховым)

Многие районы остаются до последнего времени слабо изученными в отношении наличия в них полезных ископаемых ввиду того, что геологические условия затрудняют эффективное применение существующих методов поисков. К таким районам относятся: 1) горные массивы с широким развитием курумов, 2) районы с мощным покровом рыхлых образований, 3) слепые месторождения различных полезных ископаемых.

Для изучения всех этих районов требуются новые эффективные методы. Одним из таких методов является гидрогеохимический метод, разрабатываемый авторами. Этот метод применим не только к ранее указанным трудно осваиваемым районам, но он, как показали полевые тематические исследования, дает большой производственный эффект и для самых разнообразных геологических условий.

В результате трехлетней работы как в лабораторных, так и в полевых условиях, наметились основные черты методики полевых гидрогеохимических исследований, которые в настоящее время можно считать апробированными.

Вначале мы разрабатывали этот метод изучения природных вод, учитывая следующие особенности их состава. 1. Состав водного раствора зависит от рН, а рН в свою очередь зависит от состава раствора. Следовательно, рН является одной из самых существенных характеристик природных вод. 2. Состав водного раствора и его рН должны меняться в зависимости от тех горных пород, которые вода встречает на своем пути. 3. Если водные растворы приходят в контакт с рудными минералами, то они должны усваивать те или иные количества ионов металлов. 4. Содержание ионов металлов должно зависеть от скорости движения водного раствора по рудной зоне, т. е. от времени соприкосновения растворителя с растворяемым веществом, от площади соприкосновения между растворяемым веществом и растворителем, от наличия химической реакции, ускоряющей переход в растворимое состояние, от величины рН и от температуры воды. 5. Содержание ионов цветных и редких металлов в природных водах — небольшое, порядка 0,001 мг/л, в редких случаях — больше, поэтому обычный химический анализ вод не сможет фиксировать такие малые количества, а если и сможет, то для получения соответствующих результатов необходимо будет концент-

ризовать пробу воды выпариванием 10—20 литров до объема 10—20 мл; последнее делает метод длительным, громоздким и нерентабельным.

Эти предварительные общие соображения указывали нам на то, что для достижения поставленной цели необходимо работать в нескольких направлениях. Во-первых, преодолеть главное препятствие, то есть найти способ быстрого концентрирования металлов в природных водах, найти чувствительные реакции, позволяющие хотя бы качественно фиксировать наличие этих ионов в полевой обстановке. Во-вторых, изучить пути минерализации природных вод, начиная от атмосферной воды, свежес выпавших осадков и до вод океанов и глубинных вод, а также проследить и те изменения, которые наступают в водных растворах в зависимости от места этих растворов в системе кругооборота воды; изучить влияние pH на содержание в природных водах ионов различных металлов. В-третьих, разработать организационные нормы для снаряжения и постановки гидрогеохимического метода поисков полезных ископаемых, разработать критерии для поисков месторождений этим методом, а также разработать способы оформления полученных этим методом данных на фоне общегеологической обстановки.

В этой статье главное внимание уделено методике концентрирования ионов металлов из природных вод.

Во второй половине 1951 г. мы начали разработку метода, позволяющего быстро концентрировать из водного раствора ионы металлов. Так как наименьшую растворимость имеют сульфидные соединения металлов, то решено было осажждать ионы металлов в виде сульфидов с помощью сульфида натрия. Опыты по осаждению малых количеств меди, свинца, цинка и других металлов сульфидом натрия из водного раствора их не привели к желаемым результатам, ввиду того, что при малых содержаниях металлов в воде осадки сульфидов долгое время не образовывались, сульфиды получались в виде коллоидов, которые легко проходили через фильтры. В начале 1952 г. удалось ускорить осаждение сульфидов путем коагуляции их алюмокалиевыми квасцами. Коагуляция алюмокалиевыми квасцами позволила в 2-часовой отрезок времени концентрировать металлы из 10-литровой пробы в концентрат весом около грамма. Этот первый успех давал нам многое: почти в 10000 раз повышалась возможность определения металлов, а срок получения концентрата позволил уже думать о рентабельности количественных определений, получая такие концентраты, можно обнаруживать в них металлы спектроскопически в пределах до 0,001 мг/л (в пересчете на воду).

Микрохимический метод анализа таких концентратов обнаруживает металлы в пределах до 0,01, мг/л, обычный химический анализ—в пределах до 0,1 мг/л. Наконец полярографический метод количественного анализа дает возможность довольно точно находить содержание металлов в концентратах в пределах от 0,001 мг/л и более (в пересчете на воду). Таким образом, метод быстрого получения концентратов металлов из природных вод принес с собой полную возможность использования анализов этих вод для поисков полезных ископаемых, что и было впервые применено нами в полевых поисковых работах 1952, 1953, 1954 гг.

Опыт нашей трехлетней работы, благоприятные отзывы об этом методе, полученные с производства, где его уже внедряют в практику геологопоисковых исследований, обязывает нас опубликовать основы этого метода.

Основы гидрогеохимического метода

Конечной целью гидрогеохимического метода поисков полезных ископаемых является оконтуривание на местности участков с повышенным содержанием в водах ионов металлов, сопоставление результатов иссле-

дования природных вод с геологическим строением, и прогноз металлоносности изучаемого участка для обоснования дальнейших геологопоисковых и разведочных работ.

В настоящее время по теоретическим соображениям в концентрате можно ожидать наличие следующих металлов: Ag, As, Au, Ba, Bi, (Ce⁴⁺, Cd, Co, Cu, Fe, Ga, Ge, Hf, Hg, In, Ir, Nb, Ni, Os, P, Pb, Pd, Pt, Ra, Rh, Ru, Sb, Sc, Se, Si, Sn, Ta, Te, Th, Ti, (U¹⁺), W, Zn, Zr, Cr.

Однако следует заметить, что пока полевыми гидрогеохимическими исследованиями проверено только наличие в концентратах следующих элементов: Ag, As, Ba, Bi, Cd, Co, Fe, Hg, Ni, P, Pb, Sb, Sn, Te, Ti, (U⁴⁺), Zn, Mn, Th, V, Cr, Be, Mo.

Неполно могут быть выделены: Be, Lu, Mo, Tc, Yb, V.

Не могут быть выделены: щелочные металлы, Mg, Ca, Sr, Sm, Eu, Er, Y, (Ce³⁺), (UO₂²⁺), Mn, Tl.

Гидрогеохимический метод поисков в системе геологоразведочной службы может планироваться самостоятельно, отдельно, но лучше, если он используется в комплексе с другими методами поисков или разведки, последнее намного удешевляет стоимость поисковых работ. Удобнее всего планировать работу по этому методу с гидрогеологическим картированием, потому что гидрогеохимический метод исследования должен базироваться на комплексном геологическом изучении района.

Комплексные полевые геологические исследования района должны включать изучение литологии, стратиграфии, тектоники, проведение шлиховой и металлотрических съемок, а также и гидрогеохимическое исследование всех природных вод.

В большинстве гидрогеохимических съемок масштаба 1:100000 1:50000 объектами изучения являются, главным образом, различные естественные выходы подземных вод и поверхностных водоемов. При более детальных исследованиях закладываются различные разведочные выработки, из которых отбирают пробы и концентраты воды.

Гидрогеохимическая съемка включает следующие виды работ: 1) геологическое обследование района поисков, 2) гидрогеохимическое опробование водных объектов с анализом проб воды и концентратов, 3) полевую камеральную обработку материала.

Геологическое обследование района поисков

Прежде чем приступить к гидрогеохимическому опробованию, необходимо тщательно ознакомиться с геологией района. Геологическое обследование района производится на геологической основе масштаба гидрогеохимической съемки. При этом особое внимание должно быть уделено приконтактным зонам интрузий с осадочными и метаморфическими породами, зонам нарушений и участкам развития жильных пород. Геологическое обследование района позволяет более рационально наметить проект полевых гидрогеохимических исследований.

Гидрогеохимическое опробование

Все водные объекты (выходы грунтовых и подземных вод и воды поверхностных водотоков) опробуются прежде всего на рН. Для съемки масштаба 1:100000 на одном квадратном километре определение рН в водных объектах производится в среднем на 5 точках.

Определение рН производится ориентировочно, универсальным индикатором в фарфоровой палетке. Для этого ополаскивают несколько раз фарфоровую палетку опробуемой водой, берут в нее 3—5 мл воды и добавляют 3 капли универсального индикатора, перемешивают стеклянной палочкой и сравнивают окраску со стандартной цветовой шкалой.

После ориентировочного определения рН его определяют более точно с помощью индикаторов нитрофенолового ряда. Такие индикаторы, вместе с изготовленными стандартными шкалами, находятся в аппарате Михайэлиса (выпуск «Агроприбор»). К такому аппарату обычно прилагается подробная инструкция пользования им.

Отбор концентратов с различных водотоков производится с таким расчетом, чтобы полностью охарактеризовать исследуемый бассейн. Каждый отобранный концентрат должен быть охарактеризован в отношении рН воды, температуры воды и воздуха, дебита источника или водотока, а также химических и физических свойств воды.

При производстве гидрогеохимических исследований масштаба 1 : 100000 отбираются водные концентраты из расчета 50 концентратов на 100 кв. км площади съемки.

Норма съемки и состав гидрогеохимической партии условно, до разработки норм принимается по СУСН такими же, как и для гидрогеологических партий соответствующего масштаба.

В течение 1954 и 1955 гг. способ получения водных концентратов нами постепенно уточнялся и в настоящее время применяется в следующем виде. Для определения тяжелых металлов в природных водах отбирают пробу в объеме одного литра в бутылку с притертой или резиновой пробкой и прибавляют в нее 2—3 капли индикатора-метилоранжа. После этого перемешивают в бутылке пробу и вводят по каплям шести-нормальную соляную кислоту до кислой реакции, которая определяется появлением слабо-розовой окраски. Далее вливают два миллилитра сернистого натрия (концентрация 0,5N), бутылку закрывают пробкой и содержимое хорошо перемешивают, дают постоять 5 минут. Затем вводят один миллилитр 2,5N раствора $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, приготовленного в растворе 0,5N серной кислоты, перемешивают концентрат. Потом в бутылку добавляют по расчету 1N раствор соды (Na_2CO_3).

Расчет ведут по формуле:

$$x = \frac{(6a + 3b) 80}{100},$$

где x — количество мл 1N раствора соды,

a — количество мл 6N соляной кислоты, использование на нейтрализацию 1 литра воды с индикатором метилоранж, b — обычно равно единице, соответствует количеству мл 2,5 N раствора $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ в 0,5N серной кислоте, добавленному в пробу для получения концентрата.

Затем закрывают бутылку пробкой и тщательно перемешивают. Через 20—25 минут образовавшиеся сульфиды металлов сосаждаются вместе с гидратом алюминия, отстоявшуюся жидкость над осадком сифонируют, а осадок переводят на фильтр, который затем помещают в пробирку. По окончании маршрута пробирки с концентратами передаются в химическую лабораторию для высушивания, взвешивания, растирания и перемешивания. После этих операций концентраты поступают в спектральную лабораторию.

Во время отбора концентрата необходимо принять во внимание следующее:

1. Избегать отбора концентрата, если вода источника мутная. Если мутность воды вызвана временным явлением, например, состоянием погоды, то лучше подождать, пока вода в этом источнике будет прозрачной. Опыт полевых исследований показал необходимость фильтровать воду при отборе всех водных концентратов.

2. Всем занятым на отборе концентрата лицам необходимо перед работой тщательно вымыть руки водой данного источника (немного ниже по течению точки отбора), сполоснуть всю посуду, которая будет применяться для отбора, и только после этого приступить к отбору концентрата.

Работа и задачи полевой химической лаборатории

В круг задач полевой химической лаборатории, обслуживающей гидрогеохимическую поисковую партию, входят: 1) дальнейшая доводка концентратов, 2) сокращенный химический анализ проб воды, 3) отсылка концентратов на спектральный анализ.

Работа с концентратом

Концентрату, доставленному с точки отбора в пузырьке объемом 100 мл, дают отстояться, на что требуется не более 30 минут. Далее сифонируют отстоявшуюся воду в чистый стакан и сохраняют эту воду для споласкивания бутылки при переводе остатков концентрата на фильтр. После того как отсифонируют жидкость, осадок концентрата вместе с остатком жидкости переводят на фильтр диаметром 7—9 см в белой обложке. Осадок на фильтре смывают со стенок фильтра ко дну фильтра небольшими порциями отсифонированной воды. Затем осадок концентрата вместе с фильтром вынимают из пробирки, помещают на часовое стекло и ставят в сушильный шкаф на один час, при температуре сушильного шкафа 105—110°. По истечении часа сушки осадок со стеклом и фильтром взвешивают на аналитических весах с точностью до 0,1 мг, далее концентрат снова помещают для сушки на 30 минут и снова взвешивают. Если разность настоящего взвешивания не будет превышать 0,1 мг, по сравнению с предыдущим, то сушку считают оконченной. После высушивания осадок концентрата полностью снимается с фильтра и помещается в маленькую фарфоровую или лучше в агатовую ступку, а фильтр со стеклом снова взвешивается на аналитических весах.

Вес концентрата получается из разности взвешиваний до высыпания в ступку и после высыпания. В ступке концентрат возможно тонко растирается пестиком. Растертый порошок концентрата сохраняется в пакетиках из плотной чистой бумаги. Эти пакетики сохраняются в таком месте, где будет исключена возможность загрязнения их посторонними веществами, содержащими определяемые металлы. При работе с концентратами в лаборатории о каждом концентрате должны быть записаны следующие сведения: а) цвет осадка концентрата на фильтре во время фильтрования; б) вес концентрата. Кроме того, необходимо, чтобы все доставляемые в лабораторию, а также хранящиеся в ней пробы, концентраты воды и др. были хорошо этикированы.

Результаты анализов концентратов пересчитываются на содержание в мг/л. Расчеты ведутся по следующей формуле:

$$\text{мг/л Me} = \% \text{ MeG} \cdot 10,$$

где: % Me — процент определяемого металла в концентрате,

G — вес сухого концентрата, полученного из объема 1 л воды в г,
мг/л Me — содержание металла в пробе воды источника, выраженное в мг/л¹⁾.

¹⁾ Когда проверка реактивов показывает наличие в них каких-либо металлов, то необходимо в конечные результаты определения металлов вводить соответствующую поправку.

Полевая камеральная обработка материалов

Полевая камеральная обработка материалов заключается, прежде всего, в составлении геологической карты района исследований. Особое внимание при этом уделяется выявлению полезных ископаемых района, причем для этой цели используются данные шлиховой и металлометрической съемок.

Результаты шлиховой съемки окончательно обрабатываются в поле, для чего партия должна обязательно иметь минералогическую лабораторию.

Кроме того, в полевой период систематически обрабатываются соответствующим образом отобранные в процессе исследований концентраты воды, и производится определение в них различных рудных элементов спектральным анализом.

Одновременно с этим в полевой лаборатории производят сокращенные химические анализы вод по инструкции А. А. Резникова (1950). Все полученные результаты анализов проверяются и увязываются с геологией района в поле.

Таким образом, по окончании полевых работ будет составлена полная гидрогеохимическая характеристика природных вод района исследований.

Все данные анализов (полярографические, спектральные, минералогические, химические) должны систематически наноситься на соответствующие карты.

Результаты полевой камеральной обработки материалов выражаются следующими картами: 1) карта природных вод по pH и SO_4'' , 2) гидрогеохимическая карта по одному из элементов района, 3) общая гидрогеохимическая карта, 4) карта химизма природных вод, 5) карта водообильности пород, 6) карта точек наблюдений, 7) графики распределения металлов в природных водах.

Не останавливаясь детально на методике составления отдельных карт, приведем пока только некоторые наиболее существенные замечания.

Карта природных вод по pH и SO_4'' составляется на геологической основе района исследований. Различные значения pH и SO_4'' должны в большинстве случаев соответствовать геолого-литологическому составу горных пород. Гидрогеохимическая карта так же составляется на геологической основе района. Эта карта в количественном отношении показывает наличие и распространение в водах района данного металла, на поиски которого и проводятся исследования.

Общая гидрогеохимическая карта является результативной. На ней выделяются все перспективные участки для постановки дальнейших поисково-разведочных работ на различные металлы и некоторые редкие элементы. Эта карта составляется на основании данных геологического изучения района, шлиховой и металлометрической съемок, анализов концентратов воды, выраженных в миллиграммах на литр.

Обычно зоны рудопроявлений по результатам полярографического и спектрального анализов концентратов из вод характеризуются наличием повышенного содержания ионов тяжелых металлов.

Косвенным показателем этих зон являются также иногда кислые воды, наличие в них двухвалентного железа и сульфат-иона. Полное гидрогеохимическое опробование природных вод производится при проведении геологического маршрута.

Если наблюдаются какие-либо неувязки в результатах анализов концентратов воды с геологией района, то проводятся контрольные маршруты и отбор дополнительных концентратов.

На основании всех полученных данных и составляется общая гидрогеохимическая карта района.

Карта химизма природных вод должна отражать геологическую историю развития района. Составленные нами для некоторых рудных районов карты показывают тесную связь химизма вод с геологическим строением и тектоникой района.

Карта водообильности пород при геологопоисковых работах составляется для слабо изученных в геологическом отношении районов по источникам и модулю подземного стока. При этом желательно учитывать коэффициент характеристики бассейна.

Результаты гидрогеохимических исследований необходимо иллюстрировать графиками изменения металлоносности вод от истока к устью ключей. Эти графики наглядно показывают участки с наибольшей минерализацией вод. Кроме того, они также, примерно, устанавливают и размеры потоков рассеяния.

Таким образом, в результате полевой камеральной обработки получаются все необходимые данные, которые в дальнейшем должны быть основанием для проведения геологопоисковых и разведочных работ.

ЛИТЕРАТУРА

- Алекин О. А. — Общая гидрохимия. Гидрометиздат, 1948.
- Бродский А. А. — Гидрохимический метод поисков меди. ВСЕГИНГЕО. Госгеоллиздат, 1956.
- Вернадский В. И. — История минералов земной коры, т. 2, История природных вод, ч. 1, вып. III, ОНТИ, Химтеорет., Л., 1936.
- Каменский Г. Н., Климентов П. П., Овчинников А. М. — Гидрогеология месторождений полезных ископаемых, Госгеоллиздат, 1953.
- Малюга Д. П. — К содержанию Cu, Ni, Co и других элементов семейства железа в природных водах. Доклады АН СССР, том 48, № 2, 1943.
- Овчинников А. М. — Основные принципы применения гидрогеологических критериев к поискам месторождений полезных ископаемых. Вопросы теоретической и прикладной геологии. Сборник 2, Изд. Московского геологоразведочного института, 1947.
- Посохов Е. В. и Калинин С. К. — Спектроскопическая характеристика термальных и холодных источников и горных рек Восточного Казахстана, Известия АН СССР, серия геологическая, № 6, 1948.
- Резников А. А. и Муликовская Е. П. — Анализ природных вод, Сборник «Анализ минерального сырья», Ленинград, 1936.
- Сергеев Е. А. — Исследование вод при поисках полиметаллических месторождений. Разведка недр, № 2, 1943.
- Смирнов С. С. — Зона окислений сульфидных месторождений, изд. АН СССР, 1951.
- Сатков А. А. — Геохимия, Геоллиздат, Москва, 1951.
- Сафронов Н. И. — К вопросу об ореолах рассеяния месторождений полезных ископаемых и их использования при поисках и разведках, «Проблема советской геологии», № 4, 1936.
- Ферсман А. Е. — Избранные труды, том II, Изд. АН СССР, Москва, 1953.
- Хитарев Н. Н. и Муликовская Е. П. — К геологии рудничных вод сульфидных месторождений, «Проблемы советской геологии», № 8, 1938.

ИСПРАВЛЕНИЯ И ЗАМЕЧЕННЫЕ ОПЕЧАТКИ

Стр.	Строка	Напечатано	Следует читать
4	25 сверху	<i>Leptimnadia</i>	<i>Leptolimnadia</i>
6	8 снизу	„сахаровидные“	„сахаровидные“,
"	6 "	минерала	минералов
"	2 "	серые	серые,
7	13 "	Коллоидальные	Аутигенные
12	28 "	„чертинской свиты“	„чергинской свиты“
17	10 "	камбрийскими	кембрийскими
18	27 сверху	мерглей	мергелей
"	29 "	<i>Hlaenidae</i>	<i>Ulaenidae</i>
21	19 "	кембрию	докембрию
23	16 снизу	1957	1958
26	26 "	поддерживается	подтверждается
28	4 "	<i>Slatkovska</i>	<i>slatkovska</i>
29	5 "	1957	1958
33	14 "	<i>Bulalasis</i>	<i>Bulaiaspis</i>
39	20 "	выше описанных	вышеописанных
41	23 сверху	бласто-псаммитовой	бластопсаммитовой
48	14 снизу	дайки Рудное	дайки. Рудное
56	20 "	минералогии	минерагении
66	Рис. 10	серпцита	серицита
67	6 снизу	теллурида, золота	теллурида золота
76	27 "	радроблены	раздроблены
77	23 "	эпидото-кварцево-полевошпа- товые	эпидото-кварцево-полево- шпатовые
83	14 сверху	плагигранитной	плагиигранитной
"	7 снизу	Елисеева Н. А.	Елисеев Н. А.
88	2 "	неравномерно зернистая	неравномернозернистая
110	25 сверху	природы	породы
112	7 снизу	А. К. Яхонтова	Л. К. Яхонтова
116	8 "	Ro	RO
122	26 "	$N-(\bar{3}04); r-(\bar{1}0\bar{1});$	$N-(\bar{3}04); r-(\bar{1}0\bar{1});$
"	24 "	$m-(110)$	$m-(110)$
123	1 сверху	(304)	$(\bar{3}04)$
"	15 "	(302)	$(\bar{3}02)$
129	8 "	Болдырев А. К.	Коллектив авторов, под ред. А. К. Болдырева
133	Таблица 1	Содержание	Содержание $Ca Mg Si_2 O_6$
160	26 снизу	поверхностных водоемов	поверхностные водоемы
170	12 снизу	(i_2)	(i_2)
201	1 сверху	Этой	этой
226	9 "	1 пог. м	1 пог. см

В статье С. А. Строителява „Исследование кристаллизации эпсомита и мирабилита“ по техническим причинам фигурные скобки заменены на квадратные, например: [100] вместо {100} и т. д.