

На правах рукописи

Абрамов Владимир Юрьевич

**ФОРМИРОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПОДЗЕМНЫХ ВОД В
ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ**

Специальность 25.00.07 – гидрогеология

**Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
доктора геолого-минералогических наук**

МОСКВА
2015

Работа выполнена в ЗАО «Гидрогеологическая и геоэкологическая компания «ГИДЭК» (ЗАО «ГИДЭК»).

Научный консультант:

доктор геолого-минералогических наук, профессор
Борис Владимирович Боровский

Официальные оппоненты:

доктор геолого-минералогических наук,
Валентин Петрович Зверев

доктор геолого-минералогических наук, профессор,
Степан Львович Шварцев

доктор геолого-минералогических наук, профессор
Александр Николаевич Павлов

Ведущая организация – Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский Государственный университет» (СПбГУ), Институт наук о Земле.

Защита диссертации состоится 2015 г. в часов, в ауд. на заседании диссертационного совета ДМ 212.121.01 при Российском государственном геологоразведочном университете по адресу: 117997, г. Москва, ГСП-7, ул. Миклухо-Маклая, д.23.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Российского государственного геологоразведочного университета имени Серго Орджоникидзе.

Отзывы на автореферат просим направлять по адресу:
117997, г. Москва, ГСП-7, ул. Миклухо-Маклая, д. 23,
Российский государственный геологоразведочный университет,
ученому секретарю диссертационного совета ДМ 212.121.01.

Автореферат разослан « » 2015 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы

Актуальность рассматриваемого в диссертационной работе научного направления имеет теоретическое и прикладное значение.

В работе рассмотрены экстремальные термодинамические условия (РТ-условия) формирования химического состава подземных вод. Под экстремальными термодинамическими условиями в ней принимаются РТ-условия, в которых изменяются физико-химические свойства воды как растворителя, а наличие в них органических лигандов комплексных соединений и окислителей придает им уникальные растворяющие свойства. Они контролируют фазовые переходы воды и других газов, образующих с водой газо-водяную смесь - физическая смесь не смешивающихся друг с другом сверхкритических флюидов H_2O , CO_2 , H_2S , HCl , H_3As , то есть РТ - условия, которые не приводятся к нормальным условиям ($P=1$ атм, $T=25^\circ C$) или приводятся к ним с большими допущениями.

В экстремальных термодинамических околокритических условиях у воды и других газов изменяется тип растворителя, например, вода становится неполярным растворителем, а в экстремальных криогенных условиях твердая вода (кристаллы льда) не содержит в кристаллической решетке солей, а с газами (H_2S , CH_4 и др.) образует соединения клатраты (газовые гидраты) находящиеся внутри кристаллической решетки минералов воды.

К экстремальным термодинамическим условиям, рассмотренным в работе, отнесен частный случай экстремальных окислительно-восстановительных термодинамических условий: совместное присутствие в подземных водах окислителей и анионов-лигандов благородных металлов, так как действие каждого из них по отдельности не приводит к растворению Au , Pt , Os , Ir . Сложность окисления золота и элементов группы платины (Pt , Os , Ir) заключается в том, что они имеют высокий окислительный потенциал, и придать ему положительную степень окисления перечисленные компоненты в отсутствие анионов-лигандов не в состоянии. При комплексообразовании происходит снижение потенциала окисления металлического золота и элементов группы платины и становится реальностью его растворение и перенос с подземными водами в условиях зоны гипергенеза.

В работе рассмотрены три варианта экстремальных термодинамических условий являющихся наиболее актуальными, часто встречающимися, при решении прикладных задач:

1. Околокритические условия: сверхкритические ($T^\circ C$ более 374, P bar более 212) и субкритические ($T - 100 - 374^\circ C$) условия;
2. Криогенные условия: отрицательно температурные ($T -$ менее $0^\circ C$) условия;
3. Особый вариант экстремальных окислительно-восстановительных термодинамических условий: Совместное присутствие в подземных водах окислителей и анионов-лигандов комплексных соединений, приводящих к миграции и отложению в зоне гипергенеза золота и элементов группы платины (Pt , Os , Ir).

Рассмотренные в работе РТ – условия не отражают не весь перечень экстремальных термодинамических условий характерных для подземных вод, что является обширным полем для дальнейших исследований.

Цель и задачи исследований

Цель данной работы – определить фундаментальные закономерности изменения химического состава подземных вод в экстремальных термодинамических условиях (РТ-условия) для изучения, прогноза и управления их качеством при решении различных научных и прикладных гидрогеологических задач.

Для реализации поставленной цели были решены следующие задачи:

1. На примере Эссентукского и Нагутского месторождений района Кавказских минеральных вод изучены закономерности формирования термогазохимического состава углекислых минеральных вод находящихся в экстремальных сверхкритических термодинамических условиях;
2. На примере районов кимберлитовых полей Западной Якутии, золоторудно-россыпных полей Дальнего Востока РФ изучены закономерности формирования химического состава в криогенных отрицательно температурных термодинамических условиях ($T -$ менее $0^\circ C$);

3. На примере районов золоторудно-россыпных полей Дальнего Востока РФ изучены закономерности формирования химического состава подземных вод в экстремальных окислительно-восстановительных термодинамических условиях - совместное присутствие в подземных водах окислителей и анионов-лигандов комплексных соединений, приводящих к миграции и отложению в зоне гипергенеза золота и элементов группы платины (Pt, Os, Ir).

Методы и методика исследования, достоверность и обоснованность полученных результатов. Для решения поставленных задач был применен комплексный метод, заключающийся в теоретическом анализе, научном синтезе и апробации основных положений на конкретных объектах.

Основные положения и выводы работы обосновываются теоретическими и натурными опытными и технологическими исследованиями, проведенными по теме диссертации.

Объектами исследований являлись:

1. Ессентукское и Нагутское месторождения углекислых минеральных вод района Кавказских минеральных вод (КМВ);
2. Районы месторождений алмазов Западной Якутии и Архангельской области;
3. Районы 16 золоторудно-россыпных районов юга Дальнего Востока РФ;
4. Объект на севере Красноярского края.

Методика исследований заключалась:

1. В сборе, анализе фондовых и литературных источников по объектам исследований;
2. В теоретическом анализе материалов;
3. В проведении полевых и лабораторных исследований химического состава подземных вод на объектах исследований;
4. В термодинамическом и физическом моделировании химического состава подземных вод применительно к природным условиям объектов исследований;
5. В разработке природных моделей исследуемых объектов использованных для решения прикладных задач;
6. В обобщении полученных результатов работ по объектам исследований для разработки теоретических представлений об особенностях формирования химического состава подземных вод в экстремальных термодинамических условиях.

Научная новизна

Научная новизна работы заключается в разработке теоретических представлений об особенностях формирования химического состава подземных вод в экстремальных термодинамических условиях:

1. Околоскритические условия: сверхкритические (T^0C более 374, P bar более 212) и субкритические ($T - 100 - 374^0C$);
2. Криогенные условия: отрицательно температурные ($T -$ менее 0^0C);
3. Особый вариант экстремальных окислительно-восстановительных термодинамических условий: Совместное присутствие в подземных водах окислителей и анионов-лигандов комплексных соединений, приводящих к миграции и отложению в зоне гипергенеза золота и элементов группы платины (Pt, Os, Ir).

Практическая значимость

Практическая значимость работы заключается:

1. В разработке природных гидрогеохимических моделей формирования термогазохимического состава углекислых минеральных вод месторождений КМВ для переоценки запасов минеральных вод Ессентукского и Нагутского месторождений, получившие положительное заключение ГКЗ при экспертизе запасов;
2. В оценке запасов углекислого газа Ессентукского месторождения минеральных вод и постановке их запасов на госучет по результатам экспертизы отчета с переоценкой запасов минеральных вод в ГКЗ;
3. В теоретическом обосновании проектных решений по утилизации дренажных рассолов и минерализованных оборотных вод в многолетнемерзлые горные породы на объектах инфраструктуры Удачинского и Мирнинского ГОКов АК «АЛРОСА»;

4. В оценке запасов гидроминерального сырья хранилищ обогатительного концентрата на Крайнем севере РФ;

5. В разработке проектных решений по скважинной добыче и водоподготовке высокоминерализованных кислых сульфатных рассолов Fe, Zn, Cu вымораживанием в составе проекта по утилизации отвала огарка серного колчедана в п. им. Морозова, Ленинградская область;

6. В разработке методики поисков и прогнозной оценки по гидрогеохимическим данным коренных и россыпных месторождений золота и ЭПГ и её реализации в пределах 16 золоторудно-россыпных полей Дальнего Востока РФ.

Апробация работы

Результаты исследований и основные положения диссертационной работы были доложены на 34 конференциях, совещаниях, симпозиумах, выставках в том числе:

1. На Совещаниях по подземным водам Сибири и Дальнего Востока (Томск, 1991г, Томск 1993г, Тюмень 2009г, Иркутск 2012г);

2. Научной конференции Американского химического общества, Вашингтон, 1993г;

3. В Федеральной геологической службе США, Вирджиния, г. Рестон, 1993г

4. Научной конференции СПбГУ, «Комплексные проблемы гидрогеологии». (СПбГУ, Санкт Петербург, 2011 г.);

5. На Международной научно-практической конференции «Питьевые подземные воды. Изучение, использование и информационные технологии» («ВСЕГИНГЕО», п. Зеленый, Московская область, 2011 г.);

6. На Всероссийской конференции «Геологическая эволюция взаимодействия воды с горными породами», Томск, 2012г.;

7. На 2-ом Национальном научном форуме «НАРЗАН-2013», «ТЕХНОГЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ГИДРОЛИТОСФЕРЕ», Кисловодск, 2013 г.;

8. На Всероссийском форуме с международным участием «Развитие минерально-сырьевой базы Сибири: от В.А. Обручева, М.А. Усова, Н.Н. Урванцева до наших дней», г. Томск, 2013 г.;

9. На Международной конференции по минеральным водам «MinWat2014», Карловы Вары, Чешская Республика, 2014г.;

10. Всероссийской научно-практической конференции, ВСЕГИНГЕО, Москва, 2014 г.;

11. I Международный конгресс, «САНАТОРНО-КУРОРТНОЕ ЛЕЧЕНИЕ», Москва, 2015 г.

Публикации автора

Основные положения работы изложены в 35 изданиях, 19 из которых рекомендованы ВАК.

Личный вклад автора

В диссертационной работе приводятся результаты многолетних исследований, выполненных лично автором или под его руководством. Автору принадлежат: выбор направления исследования и постановка задач, аналитический обзор литературы, теоретическое обобщение данных, постановка, руководство и участие в исследованиях по апробации теоретических и методологических положений, формулировка выводов. Результаты разработок, проведенных в соавторстве с другими исследователями и касающиеся в основном апробации ряда положений диссертации на конкретных объектах исследований, включены в диссертацию только при наличии совместных публикаций.

Структура и объем работы. Диссертационная работа изложена на 196 страницах, состоит из введения, 3 глав и заключения. Работа проиллюстрирована 42 рисунками и содержит 22 таблицы. Список использованных источников включает 132 наименования, в том числе 17 зарубежных.

Работа выполнена в ЗАО «ГИДЭК».

Благодарности. Автор выражает глубокую благодарность всему коллективу ЗАО «ГИДЭК», кафедры гидрогеологии МГРИ-РГГРУ за полученные критические замечания и рекомендации в процессе подготовки работы, своему научному консультанту профессору, д.г-м.н. Б.В. Боровскому за всестороннюю помощь в подготовке и написании работы. Автор глубоко благодарен ушедшим из жизни профессору, д. г-м.н. В.А. Кирюхину, профессору, д. г-м.н. В.А.

Мироненко, чл.-корр. РАН, профессору, д. г.-м.н. А.И. Короткову, д. г.-м.н. В.Г. Лазаренкову, д. г.-м.н. Е.А. Баскову, д.г.н. А.В. Иванову, д.г.-м.н. Л. Н. Капченко за ценные советы при подготовке диссертации. Автор благодарен за поддержку научных исследований преподавателям и сотрудникам кафедры гидрогеологии и инженерной геологии Санкт-Петербургского горного института.

Работа проводилась в тесном контакте и деловом сотрудничестве с геологами и гидрогеологами ПГО «Дальгеология», ПГО «Таёжгеология», ОАО «Кавминкурортресурсы», ОАО «Минеральные воды Ставрополя», Пятигорского НИИ курортологии. Автор признателен им за помощь, содействие и добрые советы

Защищаемые положения.

1. Изменение химического состава подземных вод, находящихся в сверхкритическом состоянии (газо-водяная смесь - физическая смесь не смешивающихся друг с другом сверхкритических флюидов H_2O , CO_2 , H_2S , HCl , H_3As и др. кислых газов), происходит ступенчато, в соответствие с критическими точками сверхкритических флюидов, вследствие уменьшения давления и температуры ниже критических параметров при их подъеме к поверхности Земли. В критических точках происходит химическое взаимодействие сверхкритических флюидов с молекулами воды с образованием истинных водных растворов кислот, которые нейтрализуются горными породами, обогащая воду минеральными солями.

2. Изменение химического состава подземных вод при отрицательных температурах ($T -$ менее $0^{\circ}C$) происходит ступенчато, в соответствие с эвтектическими точками растворенных в воде солей. При понижении температуры подземных вод ниже $0^{\circ}C$ в эвтектических точках происходит совместная кристаллизация льда и кристаллогидратов солей, а жидкая фаза обогащается солями с низкими эвтектиками, что приводит к последовательной смене гидрохимических типов вод и льдов (криогидрогеохимической зональности): гидрокарбонатные воды (лед) \rightarrow сульфатные воды (лед) \rightarrow хлоридные воды (лед) \rightarrow (возможно, при $T -$ менее минус $55^{\circ}C$) бромидные воды.

3. Совместное присутствие в подземных водах зоны гипергенеза окислителей благородных металлов и лигандов их комплексных соединений приводит, последовательно, к:

- 1) окислению и растворению (образование комплексных соединений с лигандами) самородных форм Au, Pt, Os, Ir;
- 2) миграции комплексных соединений Au, Pt, Os, Ir с подземными водами с образованием ореолов рассеяния;
- 3) отложению при разгрузке подземных вод на восстановительных геохимических барьерах в руслах поверхностных водотоков самородных форм Au, Pt, Os, Ir;
- 4) формированию водородной составляющей аллювиальных россыпей Au, Pt, Os, Ir.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение. Обоснована актуальность исследований, определены цели и задачи, методология и методика, сформулированы научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы.

Первая глава посвящена вопросам формирования химического состава подземных вод в сверхкритических ($T^{\circ}C$ более 374, P bar более 212) и субкритических ($T - 100 - 374^{\circ}C$) условиях.

На базе результатов изучения термогазохимического состава минеральных углекислых вод Ессентукского и Нагутского месторождения *рассматриваются сверхкритические флюиды воды и сверхкритические флюиды углекислого газа, а также формирование их органического химического состава.*

Обсуждаются гипотезы формирования углекислых минеральных вод Кавказских минеральных вод (КМВ) и даётся их критический анализ.

На этих материалах обосновывается первое защищаемое положение

Во **второй главе** речь идёт о формировании химического состава подземных вод при отрицательных температурах ($T -$ менее $0^{\circ}C$).

Приводятся авторские разработки теоретических основ криогенной метаморфизации химического состава подземных вод, новые подходы к геотехнологическому изучению качества

подземных вод, локальных и региональных криогенных гидрогеохимических процессов, сделанные на основе многолетних экспериментальных и полевых исследований автора.

Рассмотрено формирование криогенной гидрогеохимической зональности деградированной криолитозоны бывших крио-артезианских бассейнов.

На материалах главы обосновывается второе защищаемое положение.

Третья глава содержит результаты гидрогеохимических исследований по вопросам совместного присутствия в подземных водах окислителей благородных металлов и лигандов комплексных соединений в зоне гипергенеза содержащих Au, Pt, Os, Ir коренных горных пород (руд).

Обосновывается модель растворения, переноса и переотложения золота и элементов платиновой группы (ЭПГ) в зоне гипергенеза. Обсуждается формирование гидrogenной составляющей аллювиальных россыпей золота и ЭПГ.

Обосновывается третье защищаемое положение.

ДОКАЗАТЕЛЬСТВА ЗАЩИЩАЕМЫХ ПОЛОЖЕНИЙ

Глава 1. ФОРМИРОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПОДЗЕМНЫХ ВОД В СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ (T^0 БОЛЕЕ 374, P VAR БОЛЕЕ 212) И СУБКРИТИЧЕСКИХ ($T - 100 - 374^0$ C) УСЛОВИЯХ

Введение. Сверхкритические условия – это физическое состояние вещества выше критической точки, где исчезает различие между газом и жидкостью. Для него нашло применение физическое понятие – «газ капель». Вещество обладает как диффузионностью газа, так и многими сольватационными свойствами жидкости. Сверхкритический флюид, как неполярный экстрагент, имеет ряд особенностей. По сравнению с обычным растворителем он характеризуется на 1-2 порядка более низкой вязкостью, на 2-3 порядка большим коэффициентом диффузии и меньшей плотностью.

Сверхкритическое состояние, переход через критическую точку, характерно для всех веществ, в том числе H_2O , CO_2 , H_2S , HCl , H_3As , CH_4 и его гомологов (табл.1).

Критические параметры газов.

Таблица 1.

Газ	Критическая температура, °C	Критическое давление, атм	Критическая плотность, г/см ³
CO ₂	31,1	73,0	0,460
HBr	90	84	—
HCl	51,4	81,6	0,42
HI	151	82	—
H ₂ Se	138	88	—
H ₂ S	100,4	88,9	—
H ₃ As*	100,4	88,9	—
CH ₄	—82,5	45,8	0,162
C ₂ H ₆	32.25	50.04	0.210
C ₃ H ₈	95.75	44.9	0.226
C ₄ H ₁₀	134.15	37	0.234
SO ₂	157,2	77,7	0,52
H ₂ O	374,0	217,7	0,4

таблица 1 составлена автором на основе сбора и обобщения литературных данных.

* критические параметры мышьяковистого водорода (H_3As) приведены в таблице 1 по аналогии с сероводородом (H_2S) из-за образования в гидротермальных растворах двойных солей, например, $FeAsS$ (арсенопирит).

1.1 Сверхкритические флюиды воды

Из всех веществ вода претерпевает самые сильные изменения, переходя в сверхкритическое состояние (ск-флюид H_2O). Если при нормальных условиях, нормальном давлении и температуре, вода – полярный растворитель, то в сверхкритической воде растворяются почти все органические вещества, она является неполярным растворителем, те же свойства характерны для наиболее изученного в смежных областях знаний CO_2 из-за низких критических параметров. Зависимость растворяющей способности ск-флюида H_2O от РТ-условий во многом обусловлена особым характером и динамикой водородных связей между молекулами. Водородные связи во многом определяют микроструктуру воды и ее уникальные, по сравнению с другими жидкостями, свойства. Особый, присущий только воде, механизм таких процессов, как растворение и транспорт протонов, является результатом движений молекул в постоянно меняющейся структуре сетки водородных связей. Вода при сверхкритическом давлении и температуре представляет собой смесь двух компонент: 1) газоподобной, по своим свойствам близкой к идеальному газу, состоящей из свободно вращающихся молекул воды, и 2) жидкоподобной, принципиально не отличающейся от обычной воды.

Жидкая ($T - 0 - 100^{\circ}C$), субкритическая ($T - 100 - 374^{\circ}C$) и сверхкритическая вода (СК флюид H_2O) ($T - \text{более } 374^{\circ}C$) отличается друг от друга количеством водородных связей между молекулами воды. В сверхкритической воде водородные связи минимальны. Именно водородные связи определяют высокую критическую температуру H_2O . Жидкая вода является более «жидкой» фазой, сверхкритическая – более газоподобной, это фаза не жидкая, но и не газообразная. Для неё применим термин «газ капель». В физическом смысле это, скорее, микрогетерогенная смесь газоподобных и жидко-подобных конфигураций молекул воды, быстро сменяющих друг друга. Ск-флюид H_2O хорошо растворяет кислород и органические вещества, включая нефтяные углеводороды. Он является, в отличие от жидкой воды, неполярным растворителем, неорганические соли в нем плохо растворимы. Поэтому ск-флюид H_2O более пресный, чем жидкая вода, так как газ ничего не растворяет.

Ск-флюиды H_2O являются динамичными фазами, даже небольшое отклонение температуры и давления вблизи критической точки изменяет физико-химические характеристики воды как растворителя, поэтому при малейших флуктуациях давления и температуры в такой сверхкритической воде могут полностью растворяться или, наоборот, осаждаться неорганические оксиды, сульфиды, арсениды и др. соли, выделяться или растворяться нефть и её составляющие углеводороды. Именно процессом сверхкритической газовой экстракции органических веществ из нефтематеринских осадочных горных пород объясняется термометаморфическое происхождение месторождений нефти.

Механизм сверхкритической экстракции нефтяных углеводородов и образование нефти в потоке ск-флюида CO_2 и H_2O рассмотрен в работах автора на примере Эссентукского и Нагутского месторождений углекислых минеральных вод [1, 2, 3, 4, 6]. В работах показана прямая связь концентрации нафтенов в углекислой минеральной воде от содержания CO_2 . В работе автора [6], рассмотрен механизм обогащения минеральных углекислых вод Эссентукского и Нагутского месторождений биологически активными органическими веществами, показана важная роль природной сверхкритической CO_2 , как экстрагента органических веществ из вмещающих горных пород, в формировании лечебных свойств углекислых минеральных вод. Именно по параметру ($C_{орг}$) природная углекислота отличается от искусственной, а минеральные углекислые воды природного газирования являются наиболее ценными, благодаря наличию в них органических веществ, в том числе быстро окисляющихся. Именно этим объясняется более высокая эффективность санаторно-курортного лечения населения «у источника – бювета» по сравнению с бутилированной водой.

Физико-химические свойства сверхкритических флюидов CO_2 и H_2O в геологической литературе не описаны, хотя участие их в геологических и гидрогеологических процессах несомненна.

В диссертационной работе приведен критический анализ исследований А.Б. Островского, Л.В. Боровского, В.А. Всеволожского, Т.А. Киреевой, В.М. Матусевича, В.В. Хаустова посвященных

газо-водяным флюидам и их роли в формировании химического состава подземных вод.

В статье автора [7] «Происхождение уникальной геохимической аномалии в зоне перехода от континента к океану между Свальбардом и хребтом Книповича» рассматривается гидрогеохимический феномен в рамках более общей проблемы происхождения инверсионных поровых и трещинных вод в осадочных чехлах. Обосновывается связь аномально низкой минерализации и высокой щелочности этих вод с поступлением в нижний этаж осадочного чехола высокотемпературных ск-флюидов CO_2 и H_2O из магматического очага в фундаменте.

В статье автора [3], посвященной опыту переоценки запасов и прогнозных ресурсов минеральных углекислых вод Ессентукского и Бештаугорского месторождений обосновано физико-химическое понятие феномена «коренная струя», являющейся ресурсной базой минеральных углекислых вод рассматриваемых месторождений. Она формируется за счет поступления ск-флюидов H_2O и CO_2 из кристаллического фундамента в пределах Минераловодского интрузивно-купольного поднятия, ранее называемых исследователями Кавказских минеральных вод водно-газовыми флюидами (Л.В. Боровский, А.Б. Островский), ювенильными водами (Э. Зюсс, А.М. Овчинников и др.), ювенильным водным флюидом (В.В. Хаустов).

1.2 Сверхкритические флюиды углекислого газа являются наиболее изученными в смежных областях знаний среди других ск-флюидов, в связи с относительно низкими критическими параметрами. Ск-флюид CO_2 – неполярный растворитель, как гексан, экстрагирует все неполярные органические вещества. При переходе в газ в критической точке ск-флюид CO_2 выделяет их в самостоятельную фазу. Растворяющая способность ск-флюида увеличивается с ростом давления, чем оно выше, тем больший спектр органических, металлоорганических веществ растворяет ск-флюид. При уменьшении давления, уменьшается его плотность и растворяющая способность. Движение сверхкритических ск-флюидов CO_2 к поверхности Земли приводит к уменьшению их плотности, температуры вследствие адиабатического расширения, растворимости экстрагированных веществ. Растворенные в них органические вещества, выделяются последовательно по молекулярным массам по мере снижения давления и как следствие, растворимости. Ск-флюид CO_2 не растворяет воду, а образует с ней физический раствор двух несмешивающихся фаз – эмульсию с размером частиц воды около 50 мкм. Сверхкритический флюид, как экстрагент, имеет ряд особенностей. По сравнению с обычным растворителем он характеризуется на 1-2 порядка более низкой вязкостью, на 2-3 порядка большим коэффициентом диффузии и меньшей плотностью. Это существенно (в несколько раз) сокращает время экстракции органических веществ из горных пород. Растворяющая способность ск-флюида сильно зависит от температуры и давления, что позволяет ему обеспечить селективную экстракцию. Несмотря на высокую степень экспериментальной проработки, остаются невыясненными причины существенного увеличения экстракционной эффективности в двухфазных системах, состоящих из ск-флюида CO_2 и малого (но не менее 0,3об%), количества дистиллированной воды. Ск-флюиды H_2O и CO_2 являются сильными окислителями металлов, поэтому из недр земли они мигрируют в окисленной форме. Продуктами окисления самородных металлов CO_2 является углерод (графит), H_2O - водород.

Ск-флюиды H_2O и CO_2 являются сжимаемой фазой и при вскрытии их глубокими скважинами в стволах происходит расширение и адиабатическое охлаждение ск-флюидов и воды их физико-химические свойства изменяются, возникает «поршневой эффект» или «сверхкритический газ-лифт», который идентифицируют как аномально высокие пластовые давления (АВПД). Поэтому их характеристики на глубине нельзя измерить, так как ствол скважин является расширительной емкостью, их возможно только рассчитать.

1.3 Формирование термогазохимического состава минеральных углекислых вод Ессентукского и Нагутского месторождения

На примерах Ессентукского и Нагутского месторождения, автором рассмотрены существующие гипотезы формирования термо-газохимического состава углекислых минеральных вод, дан их

критический анализ. Доказана важная роль термометаморфических ск-флюидов H_2O и CO_2 в формировании качества минеральных вод, расшифровано гипотетическое понятие «ювенильные воды, коренная струя»). Описаны природные модели месторождений минеральных вод, учитывающие термодинамические суб- и сверхкритические условия формирования углекислых минеральных вод названных месторождений, которые легли в основу гидрогеологических работ по переоценке запасов углекислых минеральных вод в части формирования качественных характеристик минеральных вод, в которых автор принимал непосредственное участие. На рисунке приведена принципиальная схема формирования углекислых минеральных вод типа Эссентуки-4, Эссентуки-17, Боржоми.

1.4 Гипотезы формирования углекислых минеральных вод Кавказских минеральных вод (КМВ) и их критический анализ

В разделе рассмотрены гипотезы формирования углекислых минеральных вод Кавказских минеральных вод, высказанные исследователями КМВ в разное время (Г.В.Абих (1852), Ф.А.Баталин (1861), А.И.Незлобинский (1882), Огильви, (1914), Э.Э.Карстенс, Л.Г.Герасимов, Я.В.Лангваген, П.И.Лебедев, Н.Н.Славянов, П.Г.Кузнецов, С.С.Кузнецов, А.М. Овчинников (1951), С.А.Шагоянц и Н.А.Погорельский (1959), А.Л.Шинкаренко (1946), Ф.А.Макаренко (1950) И.Я.Пантелеев (1963), А.Б. Островский (1979), Т.М. Требухова (1981), С.А. Шагоянц (1985), Е.А. Потапов (1986), Погорельского Н.С. (1963 г.), Островского А.Б. (1985 г.), Френкеля А.Д. (1987 г.), приведен их критический анализ.

Анализ рассмотренных гипотез позволил выделить схему формирования конечного качественного состава углекислых минеральных вод КМВ, в том числе Нагутского и Эссентукского месторождений [1,2,3,4]: минеральные углекислые воды формируются за счет инфильтрационных вод, обогащенных газодляным флюидом (физическая смесь сверхкритических флюидов H_2O , CO_2 , H_2S), термометаморфического генезиса, поступающим из фундамента, путем углекислотного «выщелачивания» (нейтрализация угольной кислоты) солевого и ионно-обменного комплекса водовмещающих пород и диффузии поровых седиментационных вод морского генезиса в среде с двойной емкостью (трещиновато-пористые горные породы). Они являются составляющими ресурсной базы рассматриваемых месторождений и определяющими в формировании их термогазохимического состава. Большой резерв солевого комплекса водовмещающих пород позволяет прогнозировать сохранение их состава в долговременной перспективе при достижении равновесия между водоотбором и поступления морских солей и CO_2 в водный раствор, которая принята авторами (Б.В. Боровский, В.Ю. Абрамов, Г.Е. Ершов, А.Л. Язвин, 2009г, 2011г) основополагающей. На этой рабочей гипотезе были разработаны природные гидрогеологические модели Нагутского и Эссентукского месторождений, обоснованы их границы, которые были проведены по тектоническому, гидродинамическому и газо-гидрогеохимическому признакам [1,2,3,4]. Различия в формировании термогазохимического состава полиминеральных углекислых минеральных вод Эссентукского и Нагутского месторождения заключается в особенностях геологического строения месторождений, а именно их местоположение на моноклинали Кавминводского артезианского бассейна. Геологический разрез Эссентукского месторождения более промыт (опреснен) от солей морского генезиса инфильтрационными водами, поступающими в продуктивные водоносные горизонты с горного обрамления, чем на Нагутском месторождении, которое расположено на наиболее погруженной части моноклинали, баражированной Нагутским разломом (рис. 1, 2, 3). На Нагутском месторождении нижнемеловой водоносный комплекс содержит углекислые минеральные воды типа Эссентуки-4, Эссентуки-17 и типа Боржоми в нём аккумулярован углекислый газ в виде залежей ск-флюида CO_2 , тогда как на Эссентукском месторождении водоносный комплекс содержит пресные не углекислые воды, а залежи ск-флюида CO_2 аккумулярованы в нижележащем титонско-валанжинском водоносном комплексе.

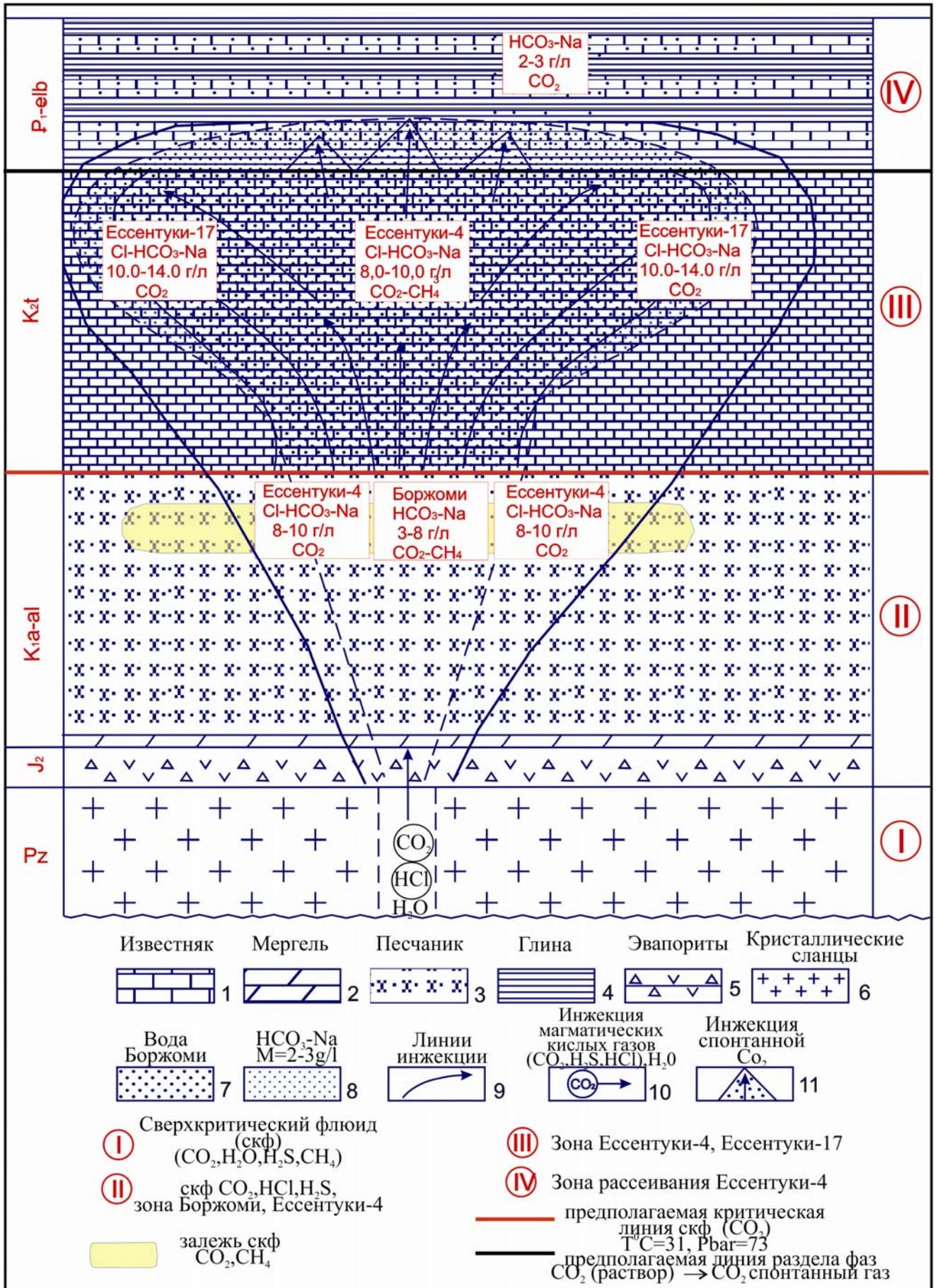


Рис 1. Принципиальная схема формирования минеральных вод типа Боржоми, Эссентуки-4 и Эссентуки-17

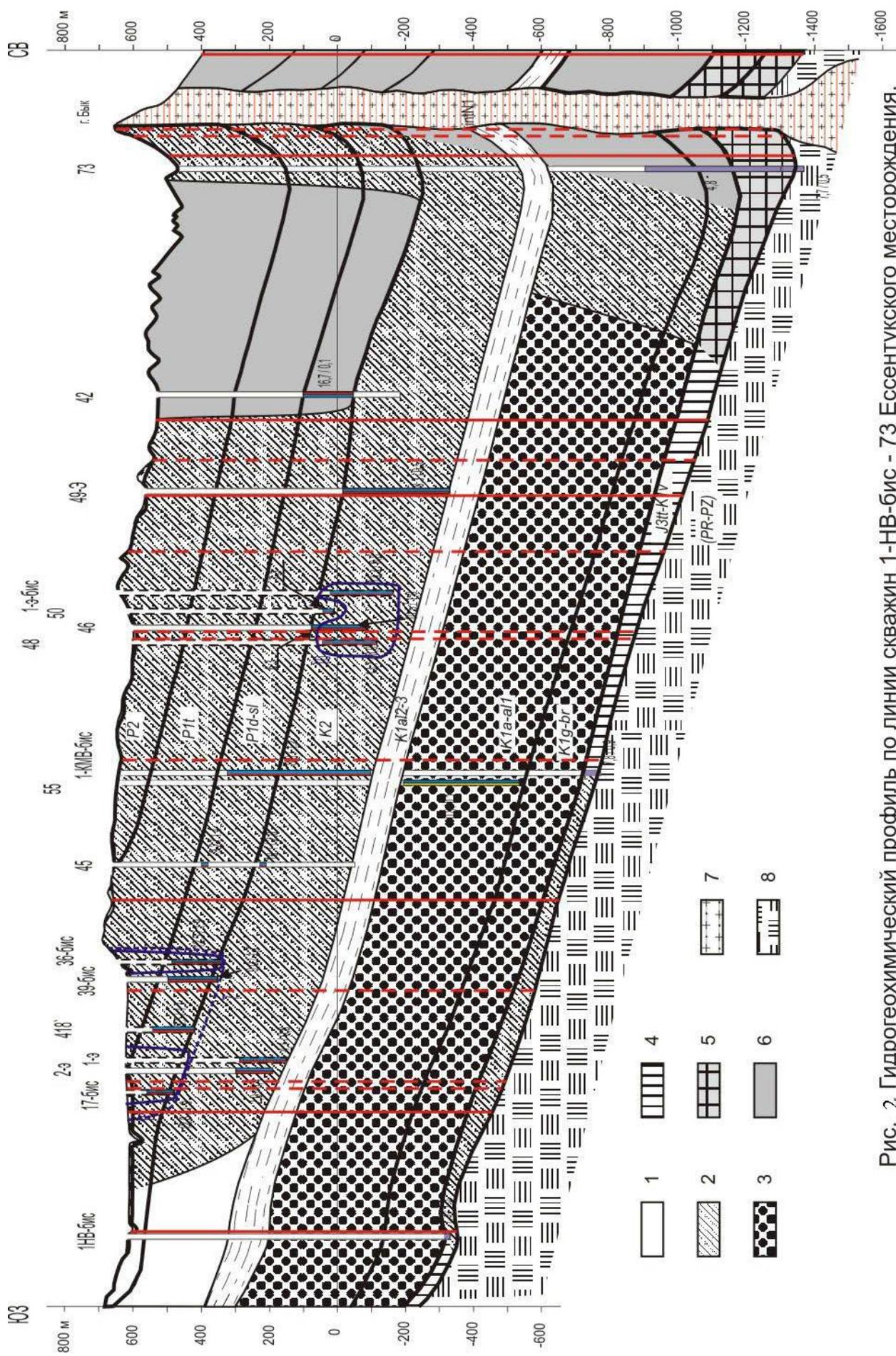


Рис. 2 Гидрогеохимический профиль по линии скважин 1-НВ-бис - 73 Эссентукского месторождения. Условные обозначения. Тип воды: 1-гидрокарбонатный, 2-хлоридно-гидрокарбонатный, 3-сульфатно-гидрокарбонатный, 4-гидрокарбонатно-сульфатный, 5-сульфатно-хлоридный, 6-гидрокарбонатно-хлоридный, 7-интрузив г. Бык, 8-доюрские отложения кристаллического фундамента

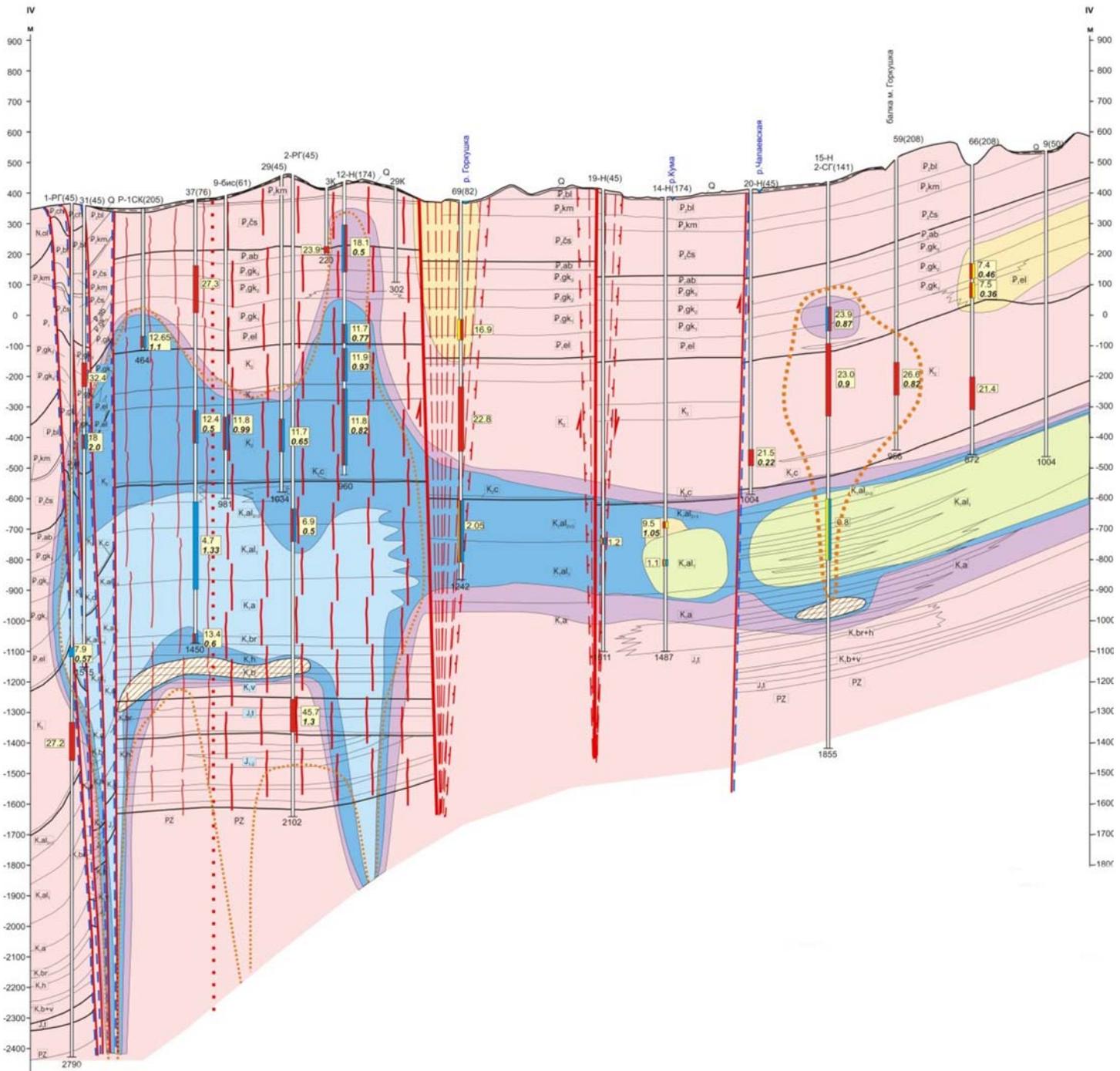


Рис. 3 Меридиональный гидрогеохимический разрез Нагутского месторождения и условные обозначения к нему

Условные обозначения

Гидрогеологическая скважина:

9-бис
11.8(0.58) в числителе: номер скважины по каталогу;
в знаменателе: черным цветом - минерализация, г/л;
коричневым курсивом - содержание углекислого газа, г/л.

- эксплуатируемая на оцениваемых участках недр
- разного назначения

закраска внутреннего круга соответствует типу воды:

- не установлено
- гидрокарбонатный
- сульфатно-гидрокарбонатный
- хлоридно-гидрокарбонатный
- сульфатный
- гидрокарбонатно-сульфатный
- хлоридно-сульфатный
- хлоридный
- гидрокарбонатно-хлоридный
- сульфатно-хлоридный
- смешанный (трехкомпонентный)

5 — Изолинии минерализации, г/л

Граница зоны распространения углекислых вод (предполагаемая)

Тип воды

- гидрокарбонатный
- хлоридно-гидрокарбонатный
- гидрокарбонатно-хлоридный
- хлоридный
- сульфатно-гидрокарбонатный
- сульфатно-хлоридный

Граница месторождения минеральных вод

- Эссентукского
- Нагутского
- Нижнебалковского

Граница Минераловодского артезианского бассейна

Элементы тектонической структуры осадочного чехла

а) Границы зон повышенной трещиноватости в осадочном чехле (зон сдвига - областей динамического влияния разломов сдвигового типа в фундаменте).
б) Стрелки указывают направление относительного горизонтального смещения крыльев зоны сдвига: а) - установленные; б) - предполагаемые

а) Вторичные разрывные нарушения зон сдвига - областей динамического влияния разломов фундамента (схематично),
б) берг-штрихи указывают направление падения сместителя разрыва: а) - установленные; б) - предполагаемые

зона распространения углекислой газовой залежи апт-альба

а) Разломы сдвигового и сбросо-сдвигового типа в фундаменте, достигшие поверхности осадочного чехла (оси зон сдвига):
а) - установленные; б) - предполагаемые

- 1 - Армави́ро-Невиномы́ский
- 2 - Тамлькский
- 3 - Верхнекумский
- 4 - Безымянный - 1
- 5 - Безымянный - 2

а) Разломы взбросо-сдвигового и сдвиго-взбросового типа, достигшие поверхности осадочного чехла; стрелка указывает направление относительного горизонтального смещения крыльев:
а) - установленные; б) - предполагаемые

- 6 - Нагутский (зона разлома)
- 7 - Черкесский
- 8 - Суркульский

Зоны развития трещин отрыва, раздвигов и крутых сбросов (схематично) у продольных окончаний разломов сдвигового и сбросо-сдвигового типа (в тыловых частях квадрантов растяжения)

Зоны развития трещин отрыва и раздвигов (схематично), поперечных простиранию Суркульско-Кумской надсдвиговой антиклинальной складки

Трещиноватость (схематично), связанная с ростом штампового Ленгорского антиклинального поднятия

Зоны динамического уплотнения пород в лежачих крыльях разломов взбросо-сдвигового и сдвиго-взбросового типа и у продольных окончаний разломов сдвигового и сбросо-сдвигового типа (в лобовых частях квадрантов сжатия)

Граница зон распространения разрывных нарушений чехла (преимущественно сбросового и сбросо-раздвигового типа), связанных с внедрением верхнемиоценовых лакколлитов.

Кисловодско-Кумагорская зона повышенной трещиноватости

Второстепенные предполагаемые разломы (Островский и др., 1985 г.)

Предполагаемая ориентировка осей наибольшего горизонтального сжатия (σ_3) и наибольшего горизонтального растяжения (σ_1) современного регионально-го поля тектонических напряжений

Гора-лакколлит

Линия гидрохимического разреза

37к Скважина на разрезе и ее номер

Топографическая основа

Населенные пункты

Гидросеть

Использовались материалы "Отчета о предварительной разведке Ленгорского месторождения минеральных вод в Сварнопольском Крае РСФСР за 1976-1985 гг.", Островский А.Б., Райхель С.А., 1985 г.

1.5 Особенности формирования термогазохимического состава полиминеральных углекислых минеральных вод Эссентукского месторождения

Источником формирования гидрокарбонатного химического состава и углекислого облика минеральных вод являются ск-флюиды CO_2 термометаморфического генезиса, поступающие из кристаллического фундамента и биогенная углекислота, образующаяся в результате биodeградации легких углеводородов нефтяного ряда ($C \leq 10$), мигрирующих в экстрагированном ск-флюидами Эссентукском месторождении водоносный комплекс содержит пресные не углекислые воды, а залежи ск-флюида CO_2 аккумулированы в нижележащем титонско-валанжинском водоносном комплексе. CO_2 виде. При разрушении ск-флюидов CO_2 до газа в критической точке углеводороды выделяются в виде самостоятельной фазы. Солевой химический состав минеральных вод формируется за счет углекислотного выщелачивания (нейтрализация угольной кислоты), прежде всего, карбонатов, ионного обмена с глинами с «морским» натриевым обменным комплексом, диффузионным рассолением поровых седиментационных вод горных пород в среде с двойной емкостью [1].

Формирование химического состава углекислых полиминеральных вод 4-х эксплуатационных водоносных горизонтов (эльбурганского, верхнемелового, нижнемелового, титонско-валанжинского) Эссентукского месторождения происходит за счет сочетания и наложения ряда геологических и географических факторов (рис. 2):

Положение месторождения в пределах моноклинали Кавминводского артезианского бассейна, разбитой на блоки тектоническими «живыми» разрывными нарушениями, проницаемыми до земной поверхности.

Проявление «молодого» неоген-четвертичного интрузивного магматизма, определившего аномальное температурное и газовое поле.

Питание и гидрохимическая зональность подземных вод, выраженная в неравномерном опреснении геологического разреза всех четырех эксплуатационных горизонтов по латерали моноклинали из области питания в горном обрамлении, в связи с различными фильтрационными характеристиками водоносных горизонтов:

- датско-зеландский (эльбурганский) - наименее рассолен, опресняется за счет перетока вод верхнего мела, содержит средне- и высокоминерализованные холодные хлоридно-гидрокарбонатные натриевые минеральные воды типа Эссентуки-4 и Эссентуки-17;
- верхнемеловой – занимает промежуточное положение, опресняется из области питания в горном обрамлении и за счет перетока пресных вод аптско-нижнеальбского водоносного горизонта, содержит слаботермальные, маломинерализованные слабоуглекислые, сероводородные, хлоридно-гидрокарбонатные натриевые минеральные воды и средне и высокоминерализованные термальные и высокотермальные, углекислые хлоридно-гидрокарбонатные натриевые минеральные воды типа Эссентуки-4 и Эссентуки-17;
- аптско-нижнеальбский водоносный горизонт нижнего мела наиболее опреснен из-за относительно высоких фильтрационных параметров, содержит пресные термальные безуглекислые сульфатно-гидрокарбонатные натриевые минеральные воды;
- титонско-валанжинский водоносный горизонт опреснен только в области питания, содержит среднеминерализованные термальные и высокотермальные, углекислые сульфатно-хлоридно-гидрокарбонатные натриево-кальциевые минеральные воды.

Литологический состав водовмещающих горных пород, неравномерно насыщенных горными седиментационными поровыми растворами, содержащих соли морского генезиса, включая биологически активные бораты, бромиды, йодиды:

- терригенно-карбонатный литологический состав геологического разреза с трещинно-жильным типом коллектора датско-зеландского (эльбурганского) и верхнемелового водоносных горизонтов с морским типом засоления;
- терригенный (песчаники, алевролиты, аргиллиты с глинистым цементом) литологический состав геологического разреза с порово-пластовым типом коллектора аптско-нижнеальбского водоносного горизонта;

- терригенно-карбонатный литологический состав геологического разреза с трещинно-жильным типом коллектора титонско-валанжинского водоносного горизонта с морским типом засоления валанжина и эвапоритов титона (гипс, ангидрит);

Субвертикальный термальный поток сверхкритических флюидов CO₂ и H₂O [1] из кристаллического фундамента в титонско-валанжинский водоносный горизонт по разрывным нарушениям и образование в нем залежей ск-флюидов CO₂;

Значительный вклад (20-30%) биогенной углекислоты, образующейся вследствие восстановления сульфатов и анаэробной биodeградации углеводов при формировании химического состава минеральных вод датско-зеландского (эльбурганского) и верхнемелового водоносных горизонтов.

Формирование химического состава углекислых (углекисло-сероводородных) гидрокарбонатных, безсульфатных минеральных вод Эссентукского типа происходит в результате взаимодействия угольной кислоты с терригенно-карбонатными горными породами датско-зеландского (эльбурганского) и верхнемелового водоносных горизонтов, а также с терригенно-карбонатными загипсованными породами титонско-валанжинского водоносных горизонтов.

Химический состав минеральных вод образуются путем последовательно протекающих химических реакций: нейтрализации $H_2CO_3 + CaCO_3 = Ca(HCO_3)_2$; катионного обмена $H_2CO_3 (H^+ + HCO_3^-) + Na^+$ (обменный комплекс горных пород) = H^+ (обменный комплекс горных пород) + $NaHCO_3^-$; растворения гипса; окисления сульфидов железа в зоне гипергенеза (кислородсодержащие воды); сульфатредукции в системе «вода-порода».

В пределах месторождения выделяются следующие миграционные структуры CO₂:

- генерации ск- флюидов CO₂ в зоне термометаморфизма магматического очага;
- аккумуляции по типу «газовых залежей ск- флюидов CO₂» – титонско-валанжинский водоносный горизонт;
- транзита в виде самостоятельной несмешивающейся с водой фазой - в аптско-нежнеальбском водоносном горизонте;
- распада до углекислого газа и его взаимодействие с водой с образованием угольной кислоты - в верхнемеловом и эльбурганском водоносных горизонтах.

Обширные углекислые газохимические зоны отмечены по всем гидрогеологическим горизонтам, за исключением нижнемелового аптско-нежнеальбского водоносного горизонта, где углекислый газ находится в сверхкритическом состоянии, он не взаимодействует с водой с образованием угольной кислоты, также как в титонско-валанжинском горизонте. В титонско-валанжинском горизонте газосодержание аномальное, так как он является пластом - коллектором, в нем формируются «залежи» ск-флюидов CO₂. Наличие аномального температурного, газового поля вокруг горы лакколита Бык (устьевая температура минеральных вод до 84⁰С (скв. 73)), относительно низкая для эвапоритов титона минерализация (7-8г/л), сульфатно-гидрокарбонатно-хлоридный химический состав минеральных вод титон-валанжина позволяет предположить наличие основного опресняющего потока ск-флюидов H₂O из кристаллического фундамента (магматического очага) и мощных потоков ск-флюидов CO₂ и HCl. Источником биогенного углекислого газа в отложения эльбурганского и верхнего мела являются легкие углеводороды с координационным числом С менее 10 [6]. Микробиологические реакции, контролирующие продуцирование биогенной углекислоты – сульфатредукция и метаногенез. Биогенная составляющая CO₂, оцененная автором по концентрации метана для эльбурганского водоносного горизонта в количестве 20 - 30%, подтвердилась выполненными изотопными анализами углерода (Поляков В.А.), что дало основание утверждать о значительном вкладе биогенной углекислоты в формирование солевого состава минеральных вод Эссентукского типа.

Солевой химический состав минеральных вод датско-зеландского, верхнемелового, аптско-нежнеальбского, титонско-валанжинского водоносных горизонтов Эссентукского месторождения, формируется, в основном, непосредственно в пределах площади их распространения.

1.6 Особенности формирования термогазохимического состава полиминеральных углекислых минеральных вод Нагутского месторождения

Нагутское месторождение углекислых минеральных вод расположено ниже Эссентукского месторождения по падению пластов миноклинали Кавминводского артезианского бассейна. Оно представляет собой единую гидродинамическую систему (рис.2), условия формирования состава минеральных вод в различных его частях существенно различаются. Потоки субкритической воды гидрокарбонатного натриевого состава и ск-флюидов CO_2 из кристаллического фундамента, через юрские эвапоритовые отложения опреснили снизу-вверх гидрогеологический разрез до эльбурганского водоносного горизонта и сформировали в нем минеральные воды типа Боржоми, Эссентуки-4 и Эссентуки-17 [1,2,4,6].

В отличие от Эссентукского месторождения, это неравномерно изученная площадь характеризуется крайне сложными геолого-гидрогеологическими условиями, основные отличительные специфические особенности которых заключаются в следующем:

- сложность структурно-тектонической обстановки;
- наличие большого количества экранирующих и проводящих тектонических нарушений в протерозойско-палеозойском фундаменте и осадочном мезокайнозойском чехле, играющих определяющую роль в условиях формирования и распространения разных типов углекислых минеральных вод;
- наличие большого остаточного морского солевого комплекса (седиментационные воды) в осадочных породах ниже-, верхне мелового и датско-зеландского водоносных комплексов, неравномерно засоленных, что приводит к пестроте химического состава подземных вод и образованию локальных зон углекислых хлоридно-гидрокарбонатных вод различной минерализации;
- неравномерное распространение углекислых минеральных вод различного газохимического состава, площадь распространения которых уменьшается от нижнемелового к датско-зеландскому водоносному комплексу; при этом в верхнемеловом и датско-зеландском водоносных комплексах они распространены в виде отдельных гидроинжекционных куполов различного размера;
- наличие мощных субвертикальных восходящих потоков ск-флюида CO_2 и H_2O , играющих определяющую роль в формировании минеральных вод Нагутского месторождения;
- латеральный опресняющий поток подземных вод из горного обрамления в нижнемеловом, верхнемеловом и датско-зеландском (эльбурганском) водоносных комплексах не прослеживается, по нижнемеловому водоносному комплексу пресные подземные воды не встречаются севернее широты гор – лакколитов Бык и Бештау.

Основные закономерности формирования минеральных вод типа Эссентуки – 4 и Эссентуки - 17 Эссентукского и Нагутского месторождения во многом сходные, что нашло отражение в их полностью идентичном химическом составе.

1.7 Формирование органического химического состава минеральных вод Нагутского и Эссентукского месторождений

Вопрос о лечебном действии органических веществ минеральных вод на организм человека давно интересовал специалистов разных специальностей. Несмотря на длительный этап изучения, начиная с 1836 г., нет единой концепции о природе их лечебных свойств, о действующих лечебных факторах органических веществ минеральных вод, и химическая природа их до сих пор не выяснена.

Наиболее полно растворенные органические вещества изучены на примере минеральных вод типа «Нафтуся». В химическом составе органического вещества минеральных вод типа «Нафтуся» определены амины, органические кислоты, битумы, а также обобщенные показатели: Сорг, Норг, Сорг, бихроматная окисляемость летучих и нелетучих соединений. Лечебные свойства минеральных вод обусловлены наличием в них следующих органических соединений: 1) кислородсодержащих органических кислот (уксусная, миристиновая, пальмитиновая, стеариновая,

олеиновая); 2) азотсодержащих органических веществ (амины, аминокислоты - лизин, серин, цистеин). Установлено, что лечебные свойства минеральных вод типа «Нафтуса» в основном определяются наличием легко окисляемых, полярных, неустойчивых, нелетучих, способных к комплексообразованию органических соединений. Не отрицается роль неполярных углеводородов нефтяного ряда, связанных, в том числе, с Бориславской нефтью, сернистых органических соединений типа меркаптанов и других органических соединений в формировании лечебных свойств минеральной воды. По мнению автора настоящей работы, вероятнее всего, полярные органические соединения, являются продуктами анаэробной биодеградации органических веществ нефтяного ряда, выступающих в качестве «топлива» в микробиологических реакциях сульфатредукции, метаногенеза, нитрификации клеточного белка бактерий.

Изученность химического состава органических веществ минеральных вод района Кавказских минеральных вод (КМВ) крайне мала. Химические анализы органических веществ в большинстве случаев сводятся к определению обобщенных показателей: Сорг, а также суммарному определению неполярных и полярных (гумусовые кислоты) компонентов. Изучению группового состава органических веществ (активных функциональных amino-, меркапто-, карбоксильных, гидроксогрупп), обладающих биологически активными свойствами, внимания не уделялось.

В работах автора [1,2,4,6] описана роль сверхкритических флюидов (ск-флюидов) CO_2 и H_2O в экстракции (растворении), переносе и отложении легких неполярных углеводородов углекислых минеральных вод, в том числе нефтяного ряда ($C \leq 10$), мигрирующих в растворенном ск-флюидами виде. При подъеме минеральных вод к земной поверхности в критических точках вследствие изменения полярности (неполярный \rightarrow полярный) растворителя (ск-флюиды H_2O и CO_2) происходит выделение экстрагированных органических веществ в самостоятельную фазу. Ск-флюиды CO_2 , мигрирующие из зоны термометаморфизма магматического очага под Кавминводским интрузивно-купольным поднятием, не только придают минеральным водам углекислый облик, но и обогащают их биологически активными органическими веществами.

В пределах Нагутского и Эссентукского месторождений углекислых минеральных вод из магматического очага, связанного с Кавминводским интрузивно-купольным поднятием, по разрывным нарушениям и зонам тектонической трещиноватости к поверхности Земли поднимается поток ск-флюидов H_2O , CO_2 , H_2S , HCl , CH_4 и его гомологи с экстрагированными из горных пород органическими веществами. При уменьшении температуры и давления потока ск-флюидов ниже критических параметров из индивидуальных сверхкритических флюидов по критическим точкам происходит выделение экстрагированных органических (металлоорганических) веществ в самостоятельную фазу, не смешиваемую с водой. Вода значительно раньше переходит в субкритическое жидкое состояние, становится кислой гидротермальной субкритической водой, обладающей свойствами полярного растворителя, растворяющего все неорганические вещества.

Формирование органического химического состава минеральных вод Эссентукского и Нагутского месторождений имеет ряд сходных признаков с таковым минеральных вод типа «Нафтуса»: минеральные воды обогащены неполярными углеводородами нефтяного ряда, включая меркаптаны и амины; продуктами биодеградации углеводородами нефтяного ряда – полярными углеводородами - аминокислотами, карбоновыми кислотами.

Природный углекислый газ минеральных вод Эссентукского и Нагутского месторождений отличается от синтетического сжиженного наличием биологически активных экстрактов органических веществ при их сверхкритической экстракции ск-флюидом CO_2 из горных пород.

Выводы. Формирование химического состава углекислых минеральных вод находящихся в сверхкритическом состоянии, происходит благодаря потоку из магматических очагов по разломам к поверхности Земли ск-флюидов H_2O , CO_2 , H_2S , H_3As , HCl , CH_4 и его гомологов с экстрагированными из горных пород органическими веществами в том числе нефтяного ряда. При уменьшении температуры и давления потока сверхкритических флюидов при подъеме к поверхности Земли ниже критических параметров (таблица 1) из индивидуальных сверхкритических флюидов ступенчато, по критическим точкам происходит выделение экстрагированных органических (металлоорганических) веществ в самостоятельную фазу, не

смешиваемую с водой. Выше критических параметров индивидуальных ск-флюидов газов происходит их взаимодействие с водой с образованием кислот, которые нейтрализуются и образуют солевую составляющую минеральных углекислых вод, например, HCO_3^- из CO_2 .

Глава 2. ФОРМИРОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПОДЗЕМНЫХ ВОД ПРИ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ (Т – МЕНЕЕ 0⁰С)

Криогенные процессы проявились практически повсеместно на нашей планете. Известно, что многолетняя мерзлота в тот или иной период развития отдельных регионов проникала в земные недра на глубины до 1 - 2 км. Промерзание и оттаивание горных пород шло с определенной периодичностью, но вместе с ними и вслед за ними происходило изменение химического состава пород, воды и льда. Результаты этих процессов отражаются в геохимической зональности твердой и жидкой фаз воды и горных пород [10,12,15,16], гидрогеохимических инверсиях и сохранении следов-реликтов этого криогенного воздействия. Все это представляет фундаментальную основу гидрогеохимии земных недр. В то же время следует отметить, что отсутствует необходимая теоретическая база для понимания многообразия геохимических процессов и их последствий протекающих в криосферной оболочке Земли. Рассмотренные в главе криогенные гидрогеохимические процессы позволяют высказать гипотезу о криогенном происхождении галогенных геологических формаций на планете Земля в холодные периоды [16] её развития путем криогенного концентрирования морской воды до стадии садки галита (- 21⁰С).

Гидрогеохимические исследования процессов криогенной метаморфизации химического состава природных вод, происходящих при промерзании и оттаивании водоносных толщ проводили многие гидрогеологи (Н.И. Толстихин, 1941, 1963; В.П. Боровицкий, 1961; Н.П. Анисимова, 1981; Я.В. Неизвестнов, 1973; В.М. Пономарев, 1960; Р.С. Кононова, 1973; Г.Д. Гинсбург, 1975; А.Б. Птицын, 1992, А.В. Иванов, 1998, С.Л. Шварцев, 1963, В.А. Макаров, 1982, М.С. Голицин, В.А. Кирюхин, В.А. Поляков, С.В. Алексеев и др.).

На основе сбора и анализа химико-технологических результатов исследований, выполненных при отрицательных температурах в смежных областях знаний, многолетних экспериментальных и полевых исследований, проведенных в различных районах Сибири и Дальнего Востока автором разработана теория криогенной метаморфизации химического состава подземных вод, предложены новые подходы к геотехнологическому изучению качества подземных вод, локальных и региональных криогенных гидрогеохимических процессов для решения прикладных задач.

2.1. Теория криогенной метаморфизации подземных вод

При криогенных процессах происходят не только фазовые переходы молекул H_2O подземных вод, но и сложные физико-химические преобразования горных растворов (поровых вод), а также минерального скелета водовмещающих горных пород. Между незамерзшей водой, горной породой и льдом существует сложное динамическое равновесие. При понижении температуры количество незамерзшей воды уменьшается, а концентрация солей в ней возрастает в соответствие с кривой ликвидуса. По мере достижения раствором эвтектических температурных точек начинается совместная кристаллизация льда и кристаллогидратов солей в соответствие с таблицей 2).

Эвтектика - это температурная точка равновесия между льдом, кристаллогидратом и водным раствором вымораживания, отвечающая составу, приведенному в таблице 2.

Это динамичные системы (лед + кристаллогидрат соли) и при незначительном повышении температуры твердая фаза плавится, при этом в первую очередь растворяются кристаллогидраты солей, которые за счет гравитационного оттока крепких рассолов быстро дифференцируются, а лед теряет соленость, опресняется. В многокомпонентных системах, таких как природные воды,

Эвтектические концентрации (C_3) и температуры (T_3) в водно-солевых системах.*

Химический состав воды	Эвтектическая температура T_3, C°	Эвтектическая концентрация $C_3, г/л г/кг^*$	Твердая фаза в эвтектической точке
Na ₂ SO ₄	-1.2	42	лед + Na ₂ SO ₄ *10H ₂ O
CuSO ₄	-1.6	234*	лед + CuSO ₄ *5H ₂ O
FeSO ₄	-1.824	263*	лед + FeSO ₄ *7H ₂ O
Na ₂ CO ₃	-2.1	61	лед + Na ₂ CO ₃ *10H ₂ O
NaHCO ₃	-2.33	66.7	лед + NaHCO ₃
CoSO ₄	-2.7	232	лед + CoSO ₄ *7H ₂ O
CdBr ₂	-4.4	493	лед + CdBr ₂ *4H ₂ O
MgSO ₄	-4.8	229	лед + MgSO ₄ *12H ₂ O
NaBO ₂	-5.786	151	лед + NaBO ₂ *4H ₂ O
KHCO ₃	-5.43	204	лед + KHCO ₃
ZnSO ₄	-6.55		лед + ZnSO ₄ *7H ₂ O
AgNO ₃	-7.19	897	лед + AgNO ₃
Na ₂ S	-9.0	81	лед + Na ₂ S*9H ₂ O
CdCl ₂	-10.2	751	лед + CdCl ₂ *4H ₂ O
KCl	-10.6	245	лед + KCl*H ₂ O
KBr	-12.6	456	лед + KBr
CdSO ₄	-16.8	754	лед + CdSO ₄ *8/3H ₂ O
SrCl ₂	-19	366	лед + SrCl ₂ *6H ₂ O
NaCl	-21.2	304	лед + NaCl*2H ₂ O
CoCl ₂	-22.5	316	лед + CoCl ₂ *6H ₂ O
NaBr	-28.2	675	лед + NaBr*5H ₂ O
MgCl ₂	-33.5	266	лед + MgCl ₂ *12H ₂ O
MgBr ₂	-42.7	582	лед + MgBr ₂ *10H ₂ O
CaCl ₂	-49.8	439	лед + CaCl ₂ *6H ₂ O
LiCl	-67	316	лед + LiCl*5H ₂ O
LiBr	-72	642	лед + LiBr*5H ₂ O
CaBr ₂	-83	869	лед + CaBr ₂ *6H ₂ O

* таблица 2. составлена автором на основе сбора и обобщения литературных данных.

простые эвтектики (табл. 2), как правило, не образуются, а кристаллизуется более сложный состав солей (двойные, тройные соли) в зависимости от исходного состава раствора.

Последовательность изменения анионного состава подземных вод при промерзании в большинстве случаев можно выразить следующей схемой: HCO₃ → SO₄ → Cl. Катионный состав, в том числе и микрокомпонентный, при этом также испытывает глубокие преобразования, направление которых следующее: K → Na → Mg → Ca → Li. На отклонение температуры эвтектических точек в простых системах оказывают влияние соли с более низкими эвтектиками, что сказывается, в первую очередь, на понижении температуры замерзания раствора.

По мере понижения температуры воды (табл.2), она обогащается более растворимыми солями с низкими эвтектиками и, в первую очередь, бромидными и хлоридными солями. При понижении температуры рапы ниже эвтектики CaCl₂ (-55°C), возможно образование бромидных рассолов, но в изученных природных рассолах Далдыно-Алакитского района максимальная концентрация брома составляет 9.8 г/л. Автором была предложена технология до охлаждения ниже -55°C дренажных рассолов кимберлитовой трубки Удачная в зимний период для получения рассола обогащенного солями LiCl и CaBr₂ для последующей переработки на литий и бром [8].

При промерзании подземных вод они также обогащаются солями тяжелых металлов. Например, при промерзании медь-никель содержащих сульфидных отвалов подземные воды становятся минерализованными сульфатными медными (по преобладающим катионам) или никелевыми, так как эвтектики сульфата меди и никеля близки (табл. 2). Впервые их определил М.В. Ломоносов.

При повышении температуры многолетнемерзлых горных пород при их деградации растворение солей происходит в порядке, обратном их кристаллизации, приведенном в таблице 2.

Увеличение объема льда при замерзании воды приводит к тому, что часть раствора вымораживания отжимается в сторону движения фронта промерзания. Этот процесс ведет, с одной стороны, к концентрированию раствора на фронте промерзания, а с другой - к формированию криогенной гидрохимической зональности (льдов и поровых растворов), отвечающей последовательности кристаллизации солей при вымораживании (табл. 2).

При промерзании гидрогеологических структур их исходная гидрохимическая зональность изменяется. В верхней части гидрогеологического разреза (300-400 метров) формируется зона пресных льдов, обогащенных низкомагнезиальным кальцитом, гипсом, мирабилитом, содой, другими сульфатными солями и криогалитом, при этом соли по разрезу распределяются как в хроматографической колонке сверху вниз. Ниже зоны льдистых горных пород формируется зона криопэггов. Их минерализация и химический состав зависят от температуры на фронте промерзания (табл. 2), откуда наблюдается гравитационный отток крепких рассолов. Эти рассолы охлаждают нижележащие водоносные горизонты гидрогеологических структур на глубину более 1 - 1.5 км. Процессами гравитационного оттока крепких рассолов до 400 г/л объясняется, например, глубокое (до 1.7км.) охлаждение земной коры в Далдыно-Алакитском кимберлитовом районе Якутии.

Неравномерность охлаждения гидрогеологических структур за счет гравитационного оттока отрицательно-температурных рассолов по наиболее проницаемым зонам приводит к формированию линз межмерзлотных вод с избыточным криогенным напором и минерализацией до 150-180 г/л (криопэги).

При оттаивании многолетней мерзлоты гидрохимическая зональность продолжает регулироваться гравитационным фактором - с глубиной растет плотность и минерализация подземных вод. При многократно повторяющихся процессах промерзания и оттаивания водоносных горизонтов и комплексов криогенная зональность проявляется более четко из-за более полного оттока рассолов вымораживания. Это связано с тем, что промерзание водонасыщенных геологических структур приводит к формированию микро- и макро- гидрохимических неоднородностей в разрезе криогенной толщи. Первая связана с дифференциацией солей в системе: лед - кристаллогидрат - рассол вымораживания в порах и трещинах горных пород в пределах льдистой зоны, а вторая гидрохимическая неоднородность: пресный лед - лед + кристаллогидраты - рассол вымораживания, формируются в разрезе мерзлой толщи при ее промерзании по вышеописанной схеме, и затрагивает глубины до километра и больше. При оттаивании льдистых горных пород могут формироваться гидрохимические инверсии. Они связаны с гравитационным оттоком рассолов из льдистой зоны при увеличении ее температуры или деградации эвтектик. Лед при этом опресняется и при его дальнейшем плавлении образуется зона опресненных вод.

В пределах зоны отрицательно-температурных вод состав криопэг изменяется с глубиной в такой последовательности: хлоридно-сульфатные натриевые рассолы → сульфатно-хлоридные натриевые → хлоридные натриевые → хлоридные кальциевые → (возможно) бромидные рассолы с высокими концентрациями редких щелочей и щелочно-земельных элементов (Sr, Rb, Cs, Li, K), брома и бора.

При промерзании водонасыщенных горных пород первичная гидрохимическая зональность подземных вод изменяется. Происходит криогенная метаморфизация химического состава подземных вод, выраженная в последовательной смене гидрохимических типов вод вниз по разрезу: гидрокарбонатные воды → сульфатные воды → хлоридные воды → (возможно) бромидные воды, которые распределяются по эвтектикам соответствующих анионов (табл. 1).

При деградации (оттаивании) многолетней мерзлоты гидрохимическая зональность не изменяется, так как продолжает регулироваться гравитационным фактором - с глубиной растет плотность и минерализация подземных вод. В верхней части, за счет оттайки льдистых горных пород образуется зона пресных подземных вод, далее – зона солоноватых сульфатных и завершает гидрогеохимический разрез зона соленых хлоридных вод и рассолов вымораживания.

Гидрохимический тип по анионам	Зона	Состав твердой фазы
HCO_3^-	Пресных льдов (гидрокарбонатная)	лед+Ca (Mg)CO ₃ лед+NaHCO ₃
SO_4^{2-}	Солоноватых льдов (сульфатная)	лед+Na ₂ SO ₄ *10H ₂ O лед+CaSO ₄ лед+MgSO ₄
Cl^-	Соленых льдов (хлоридная)	лед+KCl*H ₂ O лед+NaCl*2H ₂ O
Cl^-	Зона рассолов вымораживания (криопэги)	Жидкие кристаллогидраты MgCl ₂ и CaCl ₂

 - переходный гидрохимический тип

Рис.4 Схема формирования криогенной гидрогеохимической зональности подземных вод, льдов при промерзании гидрогеологического разреза

2.2 Формирование криогенной гидрогеохимической зональности Далдыно-Алакитского района (ДАР) Западной Якутии

Промерзание с конца плейстоцена гидрогеологического разреза района привело к формированию химической зональности природных льдов, вторичных минералов и подземных вод. Разрез представляет собой моноклинально залегающие и чередующиеся слои мергелей, известняков, доломитов, песчаников кембрия (рис. 5).

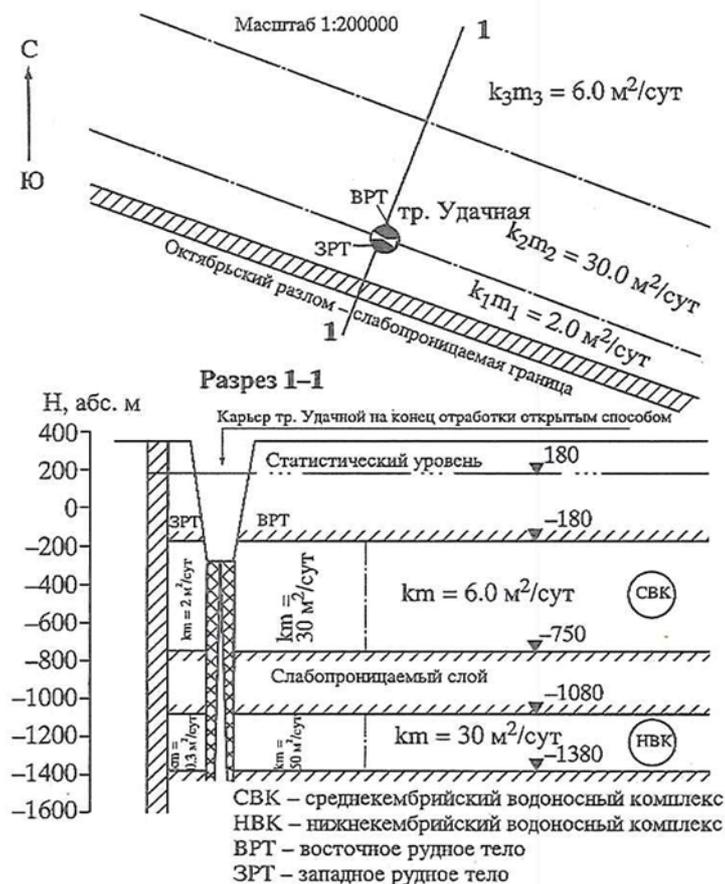


Рис.5. Схематический гидрогеологический разрез трубки «Удачная»

Образование криолитозоны происходило в условиях аномально низких температур воздуха. Глубокому охлаждению недр в ДАР способствовал: а) низкий геотермический градиент; б) скальный и полускальный тип пород с высокой теплопроводностью (особенно у кимберлитов); в) наличие минерализованных вод; г) криогенные напоры, возникающие на границе лёд - рассол вымораживания. Глубокому промерзанию разреза, кроме механизма кондуктивного теплопереноса, способствовал конвективный теплоперенос хладагента – тяжелых ($\rho - 1.4 \text{ кг/дм}^3$) высококонцентрированных хлоридных кальциевых рассолов с низкой эвтектикой (-55°C).

В настоящее время, учитывая деградацию ММП, в районе кимберлитовой трубки Удачная нулевая изотерма проходит на глубине 1,5 км, а по Мархинской опорной скважине, расположенной в районе кимберлитовой трубки Айхал - 1.7км.

При промерзании земной коры в четвертичный период сформировалась зона льдистых пород, подошва которых доходила до кровли среднекембрийского водоносного комплекса, а температура на глубине (600м) опускалась до минус 40°C , что соответствует по кривой ликвидуса CaCl_2 максимальной минерализации рассолов, встречаемых в горизонте - 400г/л. Рассолы имеют хлоридный кальциевый состав с высокими концентрациями брома (до 6 г/л), лития (до 300мг/л), т.е. они обогащены солями с низкими эвтектиками, такими как CaCl_2 , CaBr_2 , LiBr и др., и, наоборот, обеднены солями с более высокими эвтектиками, которые отложились в льдистой зоне в виде криоэвтектик - вторичных криогенных минералов. В процессе увеличения температур они выстроились в ряд $\text{MgCl}_2\text{-NaCl-MgSO}_4\text{-NaHCO}_3\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-CaSO}_4\text{-CaCO}_3$. Этот ряд показывает, что в процессе промерзания водонасыщенных пород по мере уменьшения температуры происходило избирательное вовлечение солей в твердую ледовую фазу. Рассолы вымораживания, имеющие высокую плотность, опускаются на водоупоры, вытесняя к фронту промерзания, менее минерализованные и более лёгкие воды, которые, в свою очередь, вымораживаются, тяжелеют и

опускаются вниз. Как было уже отмечено выше, процесс промерзания водонасыщенных пород сопровождается образованием криогенных напоров при фазовых переходах воды в лёд. Наибольшие криогенные напоры возникают на границе льдистых пород и водоносного горизонта.

Таким образом, промерзание в четвертичный период геологического разреза ДАР привело к криогенной метаморфизации соленых и солоноватых подземных вод до стадии образования хлоридных кальциевых рассолов вымораживания, опреснило до глубины 300 м гидрогеологический разрез района, вследствие образования обессоленного льда вследствие гравитационного оттока вниз рассолов вымораживания.

При деградации криолитозоны на фронте льдистые породы – криопэги, последние становятся агрессивными по отношению ко льду, плавят его, тем самым разбавляют рассолы пресной водой. В итоге получается плавное уменьшение минерализации криопэгов вверх по разрезу при сохранении химического типа воды. Когда фронт оттаивания достигает зоны криоэвтектик, они плавятся, при этом растворы кристаллогидратов, близкие к насыщению, быстро стекают, дифференцируются и опресняют лед. Результатом плавления эвтектик при смешении их с криопэгами является резкая смена химического типа воды. Так, в пределах верхнекембрийского водоносного горизонта наблюдается смена хлоридных кальциевых рассолов на магниевые, что объясняется плавлением эвтектики хлористого магния. На границе с криогенным водоупором происходит заметное увеличение доли натрия в катионном составе криопэгов, что объясняется плавлением эвтектик криогалита и мирабилита, т.к. в анионном составе соленых вод возрастает концентрация сульфатов. При этом минерализация криопэгов отвечает равновесной концентрации для температуры льдистых пород на фронте их контакта и составляет 35-40 г/л при температуре минус 2°C. В пределах зоны льдистых горных пород наблюдается криогидрохимическая зональность льдов, поровых растворов и вторичных минералов.

В верхней части разреза находятся пресные и солоноватые льды с минерализацией до 3 г/л. Их фазовое состояние было оценено по специально разработанной автором методике [9]. Минерализация льдов увеличивается с глубиной, в пределах 300-метровой зоны криогенно опресненных льдистых горных пород от 0,3 до 3 г/л, состав их изменяется от гидрокарбонатного кальциевого до сульфатного натриевого. При этом наблюдается следующая зональность вторичного минералообразования (сверху-вниз): зона вторичного низкомагнезиального кальцита → гипса-целестина → мирабилита → криогалита. Почти все бромидные и хлоридные соли из льдистой зоны в результате её промерзания были вытеснены в зону криопэгов. Так была сформирована криогенная гидрогеохимическая зональность подземных вод ДАР.

2.3 Формирование криогенной гидрогеохимической зональности месторождения Дегдекан

Пример глубокого промерзания сульфатных подземных вод, района золото-сульфидсодержащего месторождения Дегдекан рассмотрен в работе автора [10], где описаны основные закономерности формирования уникальных криогенных сульфатных магниевых подмерзлотных рассолов (минерализация до 213г/л) в бассейне реки Колыма, связанных с криогенной метаморфизацией сульфатных подземных вод как продукта окисления сульфидных рудных минералов водовмещающих горных пород.

Многолетняя мерзлота имеет трехслойное строение. Верхняя, основная толща представлена мерзлыми горными породами. В отдельных дренированных горизонтах встречены коренные морозные породы («сухая мерзлота»). В толще мерзлых льдистых, засоленных кристаллогидратами сульфатов железа, натрия и кальция горных пород отмечаются низкотемпературные межмерзлотные высокоминерализованные (до 218 г/л) сульфатные магниевые подземные воды (криопэги), равновесные со льдом ММП при температуре горных пород минус 3°C. При более низких температурах горных пород до минус 4.8°C (эвтектика сульфата магния), возможно обнаружение рассолов с минерализацией 230г/л (эвтектическая концентрация), ниже указанной температуры будет происходить совместная кристаллизация кристаллогидратов сульфата магния и воды. Нижняя толща представляет собой горизонт, который находится в немерзлом состоянии за счет существования засоленных подземных вод с

температурой замерзания ниже 0 °С. Температура горных пород, насыщенных водой с такой минерализацией при сульфатном магниевом химическом составе составляет около - 0,4 ÷ -1,2 °С. Подземные воды на территории Дегдеканского месторождения можно подразделить на межмерзлотные рассолы и подмерзлотные соленые и солоноватые воды.

Межмерзлотные рассолы представляют собой сульфатные магниевые воды с минерализацией 74-218 г/л, с кислой реакцией среды (рН 2.8-2.9). Формирование такого химического состава подземных вод, происходило вследствие процесса окисления сульфидсодержащих пород с последующим длительным криогенным концентрированием хорошо растворимого сульфата магния почти до эвтектической концентрации 230г/л.

Подмерзлотные подземные воды рудной зоны в естественных условиях формирования относятся по своему химическому типу к солоноватым (наиболее часто встречаемые величины минерализации 3-13 г/л до 51 г/л), очень жестким (общая жесткость до ≈ 788 °Ж) сульфатным, гидрокарбонатно-сульфатным магниевым, кальциево-магниевым, магниевым-кальциевым водам с околонейтральной или слабощелочной реакцией среды (рН 4.35-7.35).

В зонах окисления сульфидсодержащих отложений (в частности, пирита, марказита и гидротроилита) за счет процессов окисления формируются сульфатные подземные воды. При охлаждении сульфатных вод последовательно в соответствии с эвтектическими температурами (табл.1) сульфатных солей из раствора в лед в виде кристаллогидратов последовательно вовлекается сульфат кальция, сульфат натрия, сульфат железа, а при достижении концентраций раствора Mg и SO₄²⁻ 230 г/л с температурой минус 4.8 °С в растворах образуется криоэвтектика твердый раствор (MgSO₄ · 12 H₂O + лед).

Максимальные концентрации сульфатов и магния также зафиксированы в криопэгах Наталкинского золоторудного месторождения, в бассейне реки Колыма, (температура -0.8 ÷ -1.3) при этом минерализация межмерзлотных вод достигала 157-186 г/л, а в их составе доминировали SO₄ и Mg.

Основную роль в накоплении SO₄ и Mg²⁺ в подмерзлотных подземных водах месторождений играет промерзание горных пород (криогенное концентрирование).

При промерзании гидрогеологической структуры месторождения Дегдекан её исходная гидрохимическая зональность изменилась. В верхней части до 250 метров сформировалась зона солоноватых льдов, обогащенных криоэвтектиками - низкомагнезиальным кальцитом, гипсом, мирабилитом, содой, сульфатными железа, при этом соли по разрезу распределяются как в хроматографической колонке сверху вниз. Ниже зоны льдистых горных пород сформировалась зона криопэгов. Их минерализация и химический состав зависит от температуры на фронте промерзания, откуда наблюдается гравитационный отток крепких рассолов. Эти рассолы охлаждают нижележащие водоносные горизонты гидрогеологических структур.

Неравномерность охлаждения гидрогеологической структуры привело к формированию линз межмерзлотных вод с избыточным криогенным напором и минерализацией до 218 г/л уникального сульфатного магниевым химического состава. Эвтектика сульфата магния – минус 4.8°С, эвтектическая концентрация – 230 г/л. Наличие в многолетнемерзлых породах сульфатных магниевых рассолов с минерализацией 218г/л указывает на температуру горных пород – минус 4.5°С. При температуре многолетнемерзлых пород ниже эвтектики сульфата магния – минус 4.8°С, следует ожидать засоление льда кристаллогидратами MgSO₄.

2.4 Формирование химического состава подземных вод криогенной зоны окисления сульфидных минералов.

В рамках экспертно - методических работ по оценке запасов техногенного сырья (хранилища отвалов обогатительного концентрата) расположенных на Крайнем Севере РФ автором были изучены закономерности криогенного рассеяния и обогащения жидкой и твердой фазы (лед) воды отвалов сульфидных концентратов при их длительном (более 30 лет) в различных окислительно - восстановительных условиях.

Методической основой указанных работ являются: «Методические рекомендации по оценке и подсчету материальных ценностей государственного резерва – запасов концентратов

обогажительного производства сульфидных медно-никелевых месторождений», рекомендованными к применению Протоколом Экспертно-технического совета ФБУ «ГКЗ» от 05.12.2013г, в разработке которых автор принимал участие.

Теоретическая часть исследований заключалась в обосновании закономерностей протекания физико-химических процессов в отвалах концентрата при отрицательной и положительной температуре.

В процессе хранения сульфидных концентратов руд произошла их криогенная метаморфизация, окисление кислородом воздуха, поступающего в основном с атмосферными осадками, и обогащение инфильтрационных вод продуктами окисления, главным образом сульфатами рудных металлов, и их переотложение в виде криосульфатов металлов и рассолов вымораживания (криопэггов). В процессе сезонных циклов оттаивания и замерзания происходит криогенная дифференциация (плотностная миграция вниз) окисленной части рудного вещества, растворенного в воде:

- 1) Промерзание приводит к опреснению (отжиму солей вниз) верхней части разреза хранилища;
- 2) Часть сульфатных солей с относительно высокими эвтектическими температурами (в основном CuSO_4 , NiSO_4 , FeSO_4) в виде криоэвтектик (криосолей) мобилизуются в лед (совместная кристаллизация);
- 3) Часть сульфатных солей с относительно низкими эвтектическими температурами в виде рассолов вымораживания под действием гравитационных сил формируют таликовую зону криопэггов в пределах или под хранилищем, другая часть мобилизуется в виде вторичных сульфидов в сероводородной зоне не окисленного концентрата.

Формированию таликовых зон способствует также экзотермический (с выделением тепла) характер реакций окисления рудных сульфидов. Водоупором для криопэггов являются льдистые горные породы с температурой ниже эвтектических характеристик преобладающей сульфатной соли рассола, например, для рассола CuSO_4 , FeSO_4 водоупором будет изотерма минус 1.8°C , а рассола ZnSO_4 - минус 6.5°C . С учетом перечисленных факторов, объектами исследования вещества хранилищ рудных сульфидных концентратов для оценки запасов концентратов обогажительного производства сульфидных медно-никелевых месторождений Норильского промышленного района являются: 1) твердая окисленная и не окисленная, нерастворимая водой часть хранилища, включая основные криогенные сульфаты меди, никеля, кобальта ($\text{Cu}(\text{OH})\text{SO}_4$, $\text{Ni}(\text{OH})\text{SO}_4$, $\text{Co}(\text{OH})\text{SO}_4$); 2) засоленный сульфатами рудных элементов лед в мерзлой части хранилища; 3) отрицательно температурные рудные воды (криопэги) таликовых зон, которые могут мигрировать в породы, слагающие ложе хранилища.

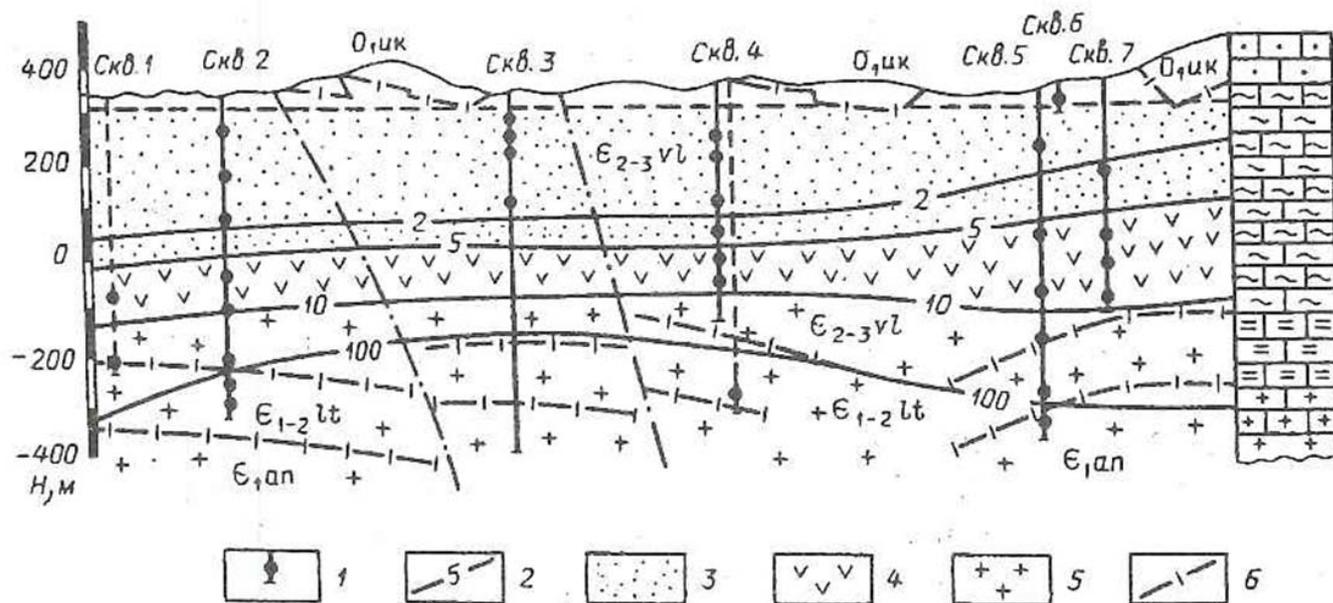
Процессы разубоживания и концентрирования рудных элементов при окислении сульфидных минералов хранилищ концентратов в криолитозоне характеризуются следующими особенностями: 1) при отрицательно-температурном окислении сульфидных минералов хранилищ в водах и концентратах происходит криогенная метаморфизация химического состава вод, ведущая к концентрированию сульфатов солей тяжелых металлов в незамерзающей воде и образованию их криоэвтектик во льду в зависимости от температуры охлаждения воды, опреснению льда относительно исходных вод и формированию более минерализованных сульфатных по анионному составу вод с преобладанием в катионном составе рудных элементов (железо, медь, никель, цинк) как наиболее растворимых солей с растворимостью до эвтектических концентраций (таблица 2). При этом наблюдается обеднение состава подземных вод кальцием за счет образования низкомагнезиального криокальцита с выделением углекислого газа вследствие разложения гидрокарбоната кальция; 2) при промерзании концентратов заметно активизируются процессы кислотного разложения сульфидов вследствие образования серной кислоты как продукта окисления и ее концентрирования при вымораживании до высоких концентраций по кривой ликвидуса для индивидуальных солей. Эвтектика серной кислоты -78°C , т.е. при реальных температурах многолетнемерзлых пород кислота всегда будет накапливаться в растворе вымораживания, а контактируя с сульфидными минералами, разлагать их с выделением сероводорода; 3) продукты окисления сульфидных минералов зимой накапливаются в деятельном слое в виде криогидратов сульфатных солей, состав которых приведен в таблице 2, образуя

вторичную зональность сульфатных солей тяжелых металлов (в направлении понижения температуры эвтектик) – $\text{Cu} \rightarrow \text{Fe} \rightarrow \text{Co} \rightarrow \text{Zn} \rightarrow \text{Cd}$.

2.5 Формирование криогенной гидрогеохимической зональности деградированной криолитозоны бывших крио-артезианских бассейнов

В разделе методом аналогий с формированием гидрохимической зональности ДАР западной Якутии (не оттаявшая криолитозона), рассмотренной ранее и гидрохимической зональностью района Коршуновского железорудного месторождения Иркутской области (оттаявшая криолитозона), обосновывается её гидрохимическая зональность подземных вод, криогенно-измененной в процессе формирования и деградации ММП. Гидрохимическая зональность района Коршуновского железорудного месторождения подробно описана автором в главе 31, книги В.А. Мироненко и В.Г. Румынина «Проблемы гидрогеоэкологии». Гидрохимическая зональность (рис 6) района сформировалась благодаря глубокому промерзанию геологической среды в четвертичный период и последующей деградацией ММП. При промерзании геологического разреза сформировалась криогенная зональность: зона пресных льдов (гидрокарбонатные воды); зона засоленного кристаллогидратами сульфатных солей льда (сульфатные воды) и зона криопэгов (хлоридные воды) и переходные зоны от различных типов вод (гидрокарбонатно-сульфатные, сульфатно-хлоридные и др.). Химический состав подземных вод, образовавшихся после деградации ММП, а, следовательно, сформировавшаяся гидрохимическая зональность не зависит от литологического состава водовмещающих горных пород, так как криогенная дифференциация химического состава подземных вод произошла в горных породах одного возраста и литологического состава (верхоленская свита кембрия).

Мощность зоны пресных вод соответствует мощности льдистых горных пород. Зона пресных вод включает (сверху-вниз) гидрокарбонатные и сульфатные подземные воды, а зона соленых хлоридных вод соответствует зоне криопэгов, в которых минерализация возрастает с глубиной при сохранении гидрохимического типа вод независимо от литологии водовмещающих горных пород.



1 — скважины и интервалы опробования, 2 — изолинии минерализации, 3, 4, 5 — химический тип вод (3 — Ca-SO_4 , 4 — Na-Cl-SO_4 , 5 — Na-Cl), 6 — границы слоев.

Рис. 6 Схема гидрохимической зональности Коршуновского месторождения

Выводы.

1. Изменение химического состава подземных вод при отрицательных температурах (T – менее 0°C) происходит ступенчато, в соответствие с эвтектическими точками растворенных в воде солей.
2. При понижении температуры подземных вод ниже 0°C в эвтектических точках происходит совместная кристаллизация льда и кристаллогидратов солей, а жидкая фаза обогащается солями с низкими эвтектиками, что приводит к последовательной смене гидрохимических типов вод и льдов (криогидрогеохимической зональности): гидрокарбонатные воды (лед) \rightarrow сульфатные воды (лед) \rightarrow хлоридные воды (лед) \rightarrow (возможно, при T – менее минус 55°C) бромидные воды.
3. Эвтектические точки как палеотермометры являются надежными реперами при гидрогеологических палеорекострукциях.

3. ОСОБЫЙ ВАРИАНТ ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СЛОВИЙ: СОВМЕСТНОЕ ПРИСУТВИЕ В ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ ОКИСЛИТЕЛЕЙ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ И ЛИГАНДОВ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ, ПРИВОДЯЩИХ К РАСТВОРЕНИЮ, МИГРАЦИИ И ОТЛОЖЕНИЮ В ЗОНЕ ГИПЕРГЕНЕЗА ЗОЛОТА И ЭЛЕМЕНТОВ ГРУППЫ ПЛАТИНЫ (Pt, Os, Ir)

Введение

Доказательства третьего защищаемого положения выполнены автором на примере районов золоторудных месторождений и россыпей и рудопроявлений платиноидов Дальнего Востока РФ, являющихся уникальными по металлогеническим и гидрогеохимическим особенностям.

Окисление сульфидных минералов, золота и ЭПГ руд не только способствует переходу их в раствор, но и во многом определяет условия их дальнейшей миграции, воздействуя на кислотно-основную и окислительно-восстановительную обстановку, обогащая раствор лигандами, способными образовывать с ионами металлов прочные комплексные соединения. Сложность окисления золота и элементов группы платины (Pt, Os, Ir) заключается в том, что они имеют высокий окислительный потенциал, и придать ему положительную степень окисления перечисленные компоненты в отсутствии анионов-лигандов не в состоянии. При комплексообразовании происходит снижение потенциала окисления металлического золота и элементов группы платины и становится реальностью его растворение и перенос с подземными водами в условиях зоны гипергенеза.

Окисление сульфидных минералов - сложный многоступенчатый процесс, в ходе которого сера меняет степень окисления от -2 (-1 для дисульфидов) до $+6$, при этом в растворе может присутствовать одновременно более десятка кислородсодержащих и бескислородных соединений, содержащих серу в промежуточных степенях окисления (Хархордин И.Л. 1998г).

На термодинамических диаграммах золота в координатах Eh-pH (рис. 7) показана роль (экстремальные термодинамические условия 2-го рода, без фазовых переходов) лигандов и окислителя на растворимость золота в воде. Наличие в растворе недоокисленных соединений серы (лигандов) способствует водной миграции золота, повышая его растворимость на несколько порядков. Если на первой диаграмме почти всю умеренно-окислительную область занимает поле преобладания элементного золота, то на второй - эту область занимают комплексные соединения золота с метастабильными формами серы. Растворимость золота в таких условиях может достигать десятков микрограммов в литре.

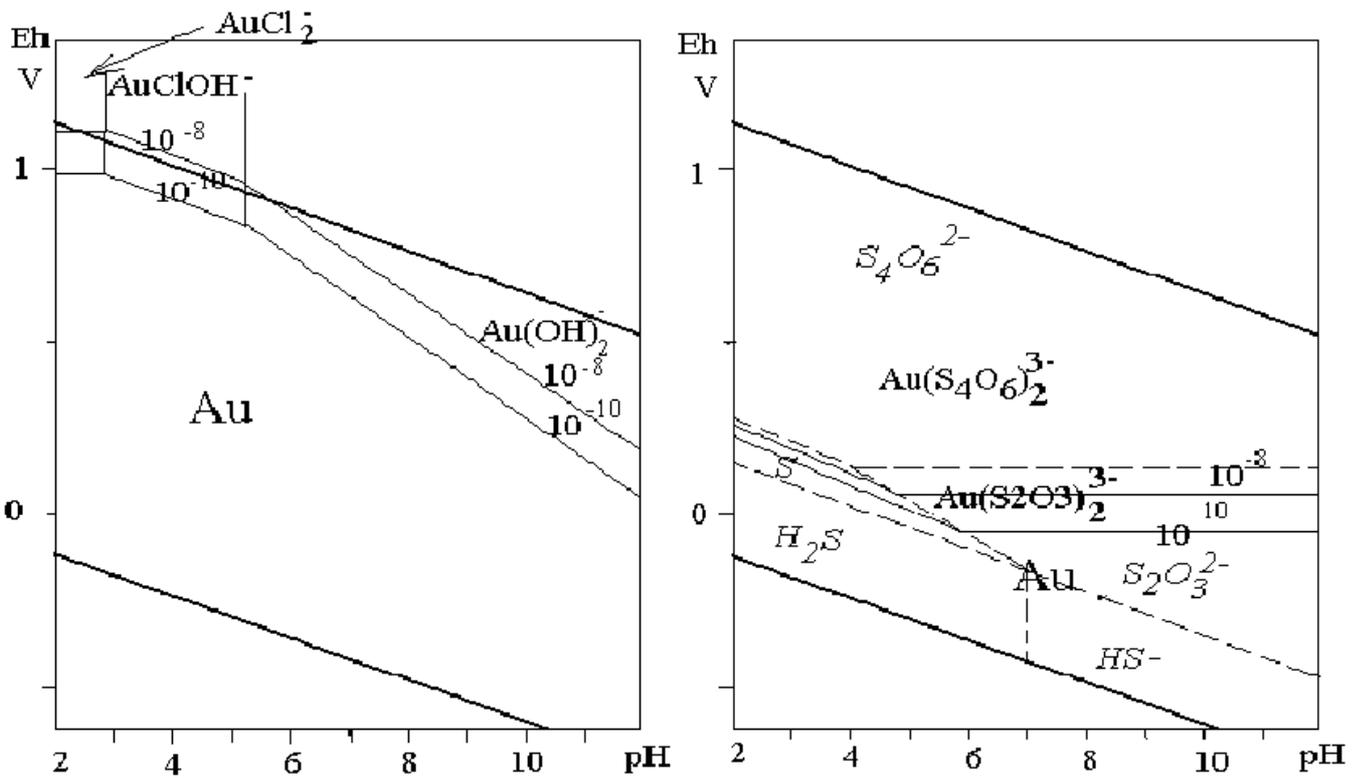


Рис. 7 Термодинамические диаграммы золота в координатах Eh-pH

Многолетний опыт гидрогеохимических поисков золота и платиноидов в разных ландшафтно-геохимических условиях Приамурья позволил детально изучить гидрогеохимические процессы перераспределения золота и ЭПГ в системе: вода - порода (золоторудное тело), подземные воды - поверхностные воды, поверхностные воды - донные отложения и объединить их в одну общую систему: горные породы (золоторудное (ЭПГ) тело) - подземные воды - поверхностные воды - золотоносная (ЭПГ) россыпь.



Модель растворения, переноса и отложения Au и ЭПГ в зоне гипергенеза

По условиям формирования гидрогеохимических ореолов рассеяния золота и элементов группы платины (ЭПГ) рудных месторождений на юге Дальнего Востока выделяются области, характеризующиеся развитием многолетнемерзлых пород, либо их отсутствием. Каждая из этих областей по характеру рельефа расчленяется на районы со среднегорным (сильно расчлененным) и равнинным рельефом.

3.1. Особенности водной миграции золота и ЭПГ золоторудных месторождений в различных ландшафтно-гидрогеохимических районах Приамурья

Для выделенных ландшафтов (таблица 3) можно наметить следующую общую схему и основные этапы (стадии) формирования гидрогеохимических ореолов и потоков рассеяния рудных тел:

На первой стадии металлы, в том числе золото и ЭПГ, содержащиеся в рудном теле, переходят в воднорастворенное состояние.

На второй стадии происходит перемещение рудных компонентов в водной среде с образованием гидрогеохимических ореолов рассеяния.

На третьей стадии при выходе подземных вод на поверхность или при разгрузке их в поверхностные водотоки, образуются гидрогеохимические потоки рассеяния.

На четвертой стадии металлы либо осаждаются из поверхностных водотоков, либо происходит разубоживание их концентраций за счет смешения с фоновыми водами.

Приведенная принципиальная схема общеизвестна. Однако каждый гидрогеохимический ландшафт характеризуется определенными особенностями водной миграции благородных металлов.

В рассматриваемом типе районов на I стадии водного рассеяния (растворение рудных минералов) происходит непосредственно взаимодействие рудных минералов с инфильтрующимися атмосферными осадками, проникающими через почвенно-растительный слой и зону аэрации. Инфильтрационные воды насыщены кислородом и другими химически активными компонентами (гумусовые кислоты, углекислый газ). Вступая в реакции с рудными минералами, такие воды вызывают их активное окисление и растворение. В частности, для золота и ЭПГ окисление – единственный процесс, переводящий их в водорастворенное состояние.

Далее катионы окисленного золота и ЭПГ вступают во взаимодействие с растворенными в подземных водах лигандами, образуя комплексные ионы. В водах, сформировавшихся в результате контакта с почвами и породами, находятся разнообразные как простые, так и сложные, как неорганические, так и органические ионы и молекулы. Поэтому говорить о том, с какими именно соединениями взаимодействуют катионы золота и ЭПГ, не имеет смысла. Однако, учитывая химические свойства золота и ЭПГ, процесс образования комплексных ионов представляется неизбежным. В дальнейшем миграция золота и ЭПГ в подземных водах рассматривается как миграция комплексных ионов золота и ЭПГ с различными лигандами.

Под действием растворенного в воде кислорода происходит окисление, а также растворение помимо золота и ЭПГ сульфидных минералов, часто приуроченных к золоторудным телам. Данный процесс вызывает появление в трещинно-грунтовых водах повышенных концентраций тяжелых металлов (медь, цинк, свинец и др.), мышьяка и кислородсодержащих соединений серы различных степеней окисления (тиосульфаты, полиитионаты, сульфаты и др.), которые также являются лигандами – комплексных соединений золота и ЭПГ.

Особенности II стадии рассеяния (формирования гидрогеохимических ореолов рассеяния) в рассматриваемой гидрогеологической структуре определяются наличием в ней свободного водообмена и, следовательно, большими скоростями фильтрации. Это приводит к тому, что основная роль в водном переносе вещества, в том числе и рудного, принадлежит конвекции. Поэтому сформировавшиеся гидрогеохимические ореолы вытянуты по потоку движения подземных вод.

По мере движения от рудного тела ореольные воды, смешиваясь с фоновыми, постепенно разубоживаются. Особенно интенсивно уменьшение концентрации золота и других компонентов происходит при смешении с “безметальными” водами мощных (до 20 м) элювиально-делювиальных хорошо проницаемых отложений. Склоновые отложения в основном представлены вторичными минеральными образованиями, они в течение длительного времени интенсивно промывались атмосферными осадками. Поэтому элювиально-делювиальные отложения относительно инертны к водной среде и соответственно низка металлоносность вод, их минерализация – 30-40 мг/л.

III стадия. Для описываемого типа структур Приамурья разгрузка подземных вод обычно осуществляется скрыто непосредственно в подрусловые отложения. Источники подземных вод чрезвычайно редки.

В силу хорошей проницаемости и отсутствия выдержанных водоупоров в пределах развития гранитоидных массивов с песчано-гравийно-галечными склоновыми отложениями редко

Таблица 3.

Ландшафтно-гидрогеохимическое районирование рудных полей Среднего и Нижнего Приамурья

Наименование ландшафта	Мерзотно-гидрогеохимическое районирование	Геоморфологическое районирование	Характеристика сезонно-и многолетнемерзлых пород	Динамика подземного стока	Основные схемы формирования гидрогеохимических ореолов рассеяния золоторудных месторождений и ЭПГ	Основные процессы формирования гидрогеохимических ореолов рассеяния золоторудных тел и ЭПГ	Режим гидрогеохимических ореолов рассеяния золоторудных тел и ЭПГ	Общий химический состав природных вод района (усредненный)	Концентрация золота в поверхностных водах района мкг/л	Исследуемые районы (участки)
Средне-горные мерзлотные ландшафты	Районы с развитием многолетнемерзлых пород	Районы среднегорного, сильно расчлененного рельефа, с относительным превышением водоразделов от долин 500-700метров	Сплошное развитие многолетнемерзлых пород мощностью до 90м. Мощность деятельного слоя до 1 метра	Основной подземный сток формируется за счет надмерзлотных вод (вод деятельного слоя), сток подмерзлотных вод носит подчиненное значение		<ol style="list-style-type: none"> Окислительно-восстановительные процессы в системе вода-горная порода-руда, приводящие к окислению золота $Au^0 - e^- \rightarrow Au^+$ Образование комплексных ионов золота $Au^0 + xL^{n-} \rightarrow [AuLx]^{1-n}$ Термодиффузионный перенос золота и накопление его в зимнее время в деятельном слое $[AuLx]^{1-n} + e^- \rightarrow Au^0 + xL^{n-}$ Конвективный перенос (рассеяние) золота в ионной $[AuLx]^{1-n}$ и коллоидной формах Au^0 надмерзлотных водах, где: L - лиганд, X - количество лигандов, n - заряд лиганда 	На режим гидрогеохимических ореолов рассеяния золоторудных тел существенное влияние оказывают атмосферные осадки, которые приводят к разубоживанию ореольных вод в период паводков	Надмерзлотные воды: $M_{0.05} \frac{HCO_3, 90 \quad Cl 110}{Ca 60 \quad Mg 30 \quad Na 10} pH=6.0$ Подмерзлотные воды: $M_{0.2} \frac{HCO_3, 95 \quad Cl 115}{Ca 50 \quad Mg 35 \quad Na 15} pH=9.0$	Фон=0.005 max=0.4	Участок: Унгличкан, Б.Неэрген, Ср.Ингагли, Коврижка
			Прерывистая многолетняя мерзлота мощностью до 30м. Мощность деятельного слоя до 1.5 метров	Подземный сток формируется за счет надмерзлотных вод и подмерзлотных вод. Последние преобладают в водном балансе ручьев в межень; в паводковые периоды преобладают надмерзлотные воды				<ol style="list-style-type: none"> Окислительно-восстановительные процессы в системе вода-горная порода-руда, приводящие к окислению золота $Au^0 - e^- \rightarrow Au^+$ Образование комплексных ионов золота $Au^0 + xL^{n-} \rightarrow [AuLx]^{1-n}$ и накопление их в трещинно-грунтовых водах Конвективно-диффузионный перенос (рассеяние) золота к области разгрузки трещинно-грунтовых вод 	Надмерзлотные воды: $M_{0.1} \frac{HCO_3, 90 \quad Cl 16 \quad SO_4, 4}{Ca 60 \quad Mg 30 \quad Na 10} pH=7.7$ Подмерзлотные воды: $M_{0.3} \frac{HCO_3, 85 \quad SO_4, 10 \quad Cl 15}{Ca 50 \quad Mg 35 \quad Na 15} pH=8.5$	Фон=0.005 max=1.4
Равнинные мерзлотные ландшафты (Зейские таежные ландшафты)	Районы с отсутствием многолетнемерзлых пород	Районы равнинного рельефа с относительным превышением до 30м	Островная многолетняя мерзлота долинного типа мощностью до 20-30м. Мощность деятельного слоя: водоразделы до 3м; долины до 1м	Основной подземный сток формируется за счет подмерзлотных вод, сток надмерзлотных вод носит подчиненное значение		<ol style="list-style-type: none"> Окислительно-восстановительные процессы в системе вода-горная порода-руда, приводящие к окислению золота $Au^0 - e^- \rightarrow Au^+$ Образование комплексных ионов золота $Au^0 + xL^{n-} \rightarrow [AuLx]^{1-n}$ и накопление их в трещинно-грунтовых водах Конвективный перенос (рассеяние) золота в ионной форме $[AuLx]^{1-n}$ в трещинно-грунтовых водах и области их разгрузки 	На режим гидрогеохимических ореолов рассеяния золоторудных тел оказывают влияние атмосферные осадки, приводящие к повышению концентрации микрокомпонентов в начальные моменты последующего периода за счет увеличения доли трещинно-жилых вод в общем расходе водотоков	Надмерзлотные воды: $M_{0.1} \frac{HCO_3, 95 \quad Cl 15}{Ca 60 \quad Mg 30 \quad Na 10} pH=6.0$ Подмерзлотные воды: $M_{0.3} \frac{HCO_3, 85 \quad Cl 115}{Ca 70 \quad Mg 25 \quad Na 5} pH=8.0$	Фон=0.002 max=0.5	Участок: Многовершинный, Зимовье, Оемку-Джегдаский рудно-россыпной узел
Средне-горные безмерзлотные ландшафты	Районы с отсутствием многолетнемерзлых пород	Районы среднегорного, сильно расчлененного рельефа, с относительным превышением 500-700метров	Мощность деятельного слоя до 2м. На высоких водоразделах (Абс. отм. более 1000м) в течение года сохраняются снежники	Основной подземный сток формируется за счет трещинно-грунтовых вод коренных пород и вод элювиально-делювиальных отложений. Соотношение трещинно-грунтового стока из элювио-делювия изменяется от паводкового к межениному периоду. В меженинный период в водном балансе ручьев преобладают подземные воды элювиально-делювиальных отложений.					<ol style="list-style-type: none"> Окислительно-восстановительные процессы в системе вода-горная порода-руда, приводящие к окислению золота $Au^0 - e^- \rightarrow Au^+$ Образование комплексных ионов золота $Au^0 + xL^{n-} \rightarrow [AuLx]^{1-n}$ и накопление их в трещинно-грунтовых водах Диффузионно-конвективный перенос (рассеяние) золота к области разгрузки трещинно-грунтовых вод 	На режим гидрогеохимических ореолов рассеяния золоторудных тел оказывают влияние атмосферные осадки, приводящие к повышению концентрации микрокомпонентов в начальные моменты последующего периода за счет увеличения доли трещинно-жилых вод в общем расходе водотоков
			Мощность деятельного слоя до 2м. На высоких водоразделах (Абс. отм. более 1000м) в течение года сохраняются снежники	Основной подземный сток формируется за счет трещинно-грунтовых вод коренных пород и вод элювиально-делювиальных отложений. Соотношение трещинно-грунтового стока из элювио-делювия изменяется от паводкового к межениному периоду. В меженинный период в водном балансе ручьев преобладают подземные воды элювиально-делювиальных отложений.	<ol style="list-style-type: none"> Окислительно-восстановительные процессы в системе вода-горная порода-руда, приводящие к окислению золота $Au^0 - e^- \rightarrow Au^+$ Образование комплексных ионов золота $Au^0 + xL^{n-} \rightarrow [AuLx]^{1-n}$ и накопление их в трещинно-грунтовых водах Диффузионно-конвективный перенос (рассеяние) золота к области разгрузки трещинно-грунтовых вод 	Грунтовые воды глинистых элювиально-делювиальных отложений: $M_{0.05} \frac{Ca 50 \quad Mg 30 \quad Na 20}{HCO_3, 90 \quad Cl 110} pH=6.0$ Трещинные воды коренных магматических и терригенно-осадочных пород: $M_{0.2} \frac{HCO_3, 90 \quad Cl 16 \quad SO_4, 4}{Ca 55 \quad Mg 25 \quad Na 20} pH=7.3$				

образуются ручьи малых порядков. Разгрузка ореольных вод в водотоки высоких порядков с большими расходами и, особенно важно, с мощными аллювиальными отложениями приводит к тому, что гидрогеохимические потоки рассеяния слабо проявлены. Если так можно выразиться, химическая работа воды затушевывается переносом больших объемов самого растворителя.

IV завершающая стадия – разубоживание гидрогеохимических потоков рассеяния. Помимо разбавления аномальных вод фоновыми подземными и поверхностными водами при разгрузке (выхода вод на дневную поверхность) происходит резкое изменение физико-химической обстановки: уменьшается давление, система становится открытой по отношению к кислороду и углекислому газу. Рассмотрим влияние разгрузки подземных вод на примере золота. Сразу после выхода подземных вод на поверхность начинается разрушение комплексных ионов золота (они являются сильнейшими окислителями) сопровождающееся окислением лигандов и восстановлением золота до элементного со степенью окисления 0 [25,26]. Часть ионного золота восстанавливается другими металлами и органическими соединениями. Далее образуются коллоидные растворы золота, происходит их разрушение (коагуляция) и появление субмикроскопических частиц элементного золота и их осаждение.

Предложенный механизм преобразования различных форм золота в поверхностном водотоке подтвержден натурными экспериментами автора [25,26] по определению форм миграции золота, проведенными на Многовершинном месторождении.

При специальном опробовании гидрогеохимических аномалий на ручьях Медвежий, Южный выявилась следующая закономерность – по мере удаления от зоны разгрузки ореольных вод вниз по водотоку постепенно уменьшается доля ионного золота: вблизи аномалии наблюдается рост концентрации золота, включенного в коллоидные частицы: на расстоянии 500-1000 м от источника практически все золото уже находится во взвешенном состоянии (табл.4).

Таблица 4

**Соотношение основных форм миграции золота в поверхностных водах месторождения
Многовершинное**

Водоток	Валовое содержание	Взвешенная форма	Коллоидная форма	Ионно-молекулярная форма
	мкг/л			
Руч. Медвежий	0,162	0,016(9,9)	0,041(25,3)	0,105(64,8)
(вниз по потоку от аномального участка	0,036	0,024(66,6)	0,007(19,4)	0,005(14)
через 250 м	0,044	0,032(72,3)	0,006(13,6)	0,006(13,6)
Руч. Южный	0,010	0,003(30)	0,005(40,0)	0,002(20,0)
(вниз по потоку от аномального источника через 250 м	0,014	0,011(78,6)	0,003(21,4)	
	0,177	0,067(37,9)	0,008(4,5)	0,102(57,6)
	0,103	0,068(66,0)	0,017(16,5)	0,018(17,6)
	0,025	0,021(84,0)	0,003(12,0)	0,001(4,0)

1. *Примечание.* В скобках даны проценты содержания данной формы от валового содержания.

Открытое явление, в конечном итоге, вызывает выпадение золота из водных растворов и тем самым также уменьшается протяженность гидрогеохимических потоков рассеяния. Оно характеризует интенсивность современного гидрогенного россыпеобразования золота.

3.1.1. Районы с развитием многолетней мерзлоты

Основным фактором, обуславливающим специфику протекания I стадии (растворение рудных минералов) рассеяния, в данных районах является отсутствие непосредственного контакта рудных минералов с инфильтрующимися атмосферными осадками. Препятствием на пути

перемещения кислорода в глубину при инфильтрации атмосферных осадков являются многолетнемерзлые породы, создающие условия затрудненного водообмена. Так как свободный доступ кислорода и других активных компонентов к рудным телам затруднен, то основным физико-химическим процессом, приводящим к появлению в воде индикаторных элементов, служит электрохимическое растворение. Особую важность это явление приобретает тогда, когда речь идет о находящихся в соседстве с золотом разнообразных сульфидных минералов, обладающих различными электродными потенциалами и образующих многочисленные гальванические пары.

Вопрос о том, каким именно способом происходит окисление и последующее растворение рудных минералов в мерзлотных условиях, в настоящее время остается открытым, но сам факт протекания этого процесса сомнений не вызывает.

Как отмечалось выше, не представляется энергетически возможным присутствие в природных водах воднорастворенного золота в виде простых ионов (Au^+ Au^{3+}). Как в мерзлотных, так и безмерзлотных ландшафтах в подземных водах золото мигрирует в виде комплексных ионов с органическими и неорганическими лигандами.

II стадия - формирование гидрогеохимических ореолов рассеяния в надмерзлотных водах в районах с развитием многолетней мерзлоты протекает при явном преобладании термодиффузионных процессов (движение солей через мерзлую толщу к поверхности Земли - к наиболее холодному фронту) над конвективными. Это объясняется наличием в данных районах затрудненного водообмена.

Процессы формирования гидрогеохимических ореолов рассеяния золота и ЭПГ здесь осложнены наличием температурного и электрического градиентов, направленных в наиболее продолжительный зимний период (отрицательные температуры атмосферного воздуха) от глубинных слоев к поверхности. При этом в результате протекания термоосмотических, термокапиллярных и электроосмотических процессов происходит вертикальная (снизу вверх) миграция компонентов (особенно катионов) внутри и вместе с пленочной незамерзшей влагой сквозь многолетнемерзлые породы. Таким образом, криогидрогеохимический ореол рассеяния неминуемо должен оказаться вытянутым вертикально от рудного тела к деятельному слою. В деятельном слое формируется зона криогенного обогащения, сопровождаемая криогенным высаливанием (криогенные минералы различного цвета, в основном основные сульфаты тяжелых металлов, например меди – синие кристаллы $\text{Cu}(\text{OH})\text{SO}_4$).

Преобразование гидрогеохимического ореола рассеяния на этом не заканчивается. В летнее время при таянии сезонной мерзлоты накопившиеся за зиму в деятельном слое элементы-индикаторы золотого оруденения, а также и все прочие растворенные компоненты переходят из пленочной влаги в свободную гравитационную воду. Причем уже на этой стадии в приповерхностных условиях происходит частичное изменение физико-химического состояния элементов (например, разрушение комплексных ионов золота и ЭПГ). Интенсивность подобных изменений тесно связана с количеством химически активных атмосферных осадков, проникающих в деятельный слой.

III стадия водного рассеяния (образование гидрогеохимических потоков рассеяния) происходит после преобразований и накопления солей в деятельном слое. При этом ореольные воды могут достигать поверхностных водотоков в любой их части.

Разубоживание гидрогеохимических аномалий (IV стадия) по ходу движения поверхностных водотоков происходит по схеме, описанной выше для ландшафтов с отсутствием многолетней мерзлоты. Окончательное разрушение комплексных ионов золота, перевод золота в коллоидное, а затем во взвешенное состояние приводят к разрушению гидрогеохимического и образованию литогеохимического потоков рассеяния или россыпей золота и ЭПГ.

3.1.2. Районы с развитием островной мерзлоты долинного типа

В районах с развитием островной мерзлоты долинного типа (участки Пионер, Покровка) к началу-середине августа полностью протаивает сезонная мерзлота на водораздельных участках.

При этом в зоне контакта многолетней мерзлоты (в долинах рек) и непромерзающих пород (уступы надпойменных террас, склоны) начинается переток трещинно-грунтовых вод в деятельный слой, образование источников, разгрузки в поверхностные водотоки. Это явление приводит к увеличению доли трещинно-грунтовых вод в общем расходе ручьев по отношению к доле талых вод деятельного слоя, что вызывает рост минерализации вод и фоновой металлоносности поверхностных вод. Повышение минерализации источников к концу лета было зафиксировано при постановке режимных наблюдений. Рассматриваемый процесс, естественно, заставляет при интерпретации гидрогеохимических аномалий делать поправку на разные периоды опробования.

Для исследованных районов с ярко выраженной островной мерзлотой долинного типа характерно сильное заболачивание. Проведенные эксперименты [31, 32] показали, что современные растительные образования и торф активно сорбируют из воды многие элементы-индикаторы сульфидного и золотого оруденения (тяжелые металлы, мышьяк, бромид-, иодид-, фторид-ионы, а также серу низших степеней окисления). Данный процесс приводит, с одной стороны, к уменьшению в водах деятельного слоя (а, следовательно, и в ручьях) концентраций указанных компонентов, а с другой стороны, к обогащению этими компонентами почвенно-растительных (торфяных) отложений, что указывает на перспективность комплексования гидрогеохимического опробования с биогеохимическими методами [31, 32, 33].

3.1.3. Районы с развитием сплошной и прерывистой мерзлоты

Для районов с развитием сплошной и прерывистой многолетней мерзлоты (участки Унгличикан, Средний Ингагли, Большой Неэрген, Маломыр, Коврижка) описанное явление сорбции элементов почвенно-растительной органикой существенно менее значимо в силу следующих причин. Во-первых, для указанных территорий заболоченность и мощность торфяных образований много меньше, чем на участках Покровка и Пионер. Во-вторых, в пределах Приамурья районы со сплошной и прерывистой мерзлотой характеризуются обычно среднегорным рельефом (в отличие от равнинного пенепленизированного рельефа районов с островной долинной мерзлотой), т.е. более высокими скоростями фильтрации в деятельном слое, и менее продолжительным контактом вод с почвенно-растительными образованиями. Поэтому проведенное на участке Маломыр опробование гумусового слоя почв показало, что концентрация фтора органо-минерального комплекса находятся ниже предела чувствительности примененного метода анализа и не могут дать информации для выделения каких-либо аномалий.

Отмеченное для районов с развитием островной мерзлоты долинного типа смещение трещинно-грунтовых вод и вод деятельного слоя также проявляется на территориях со “сплошной” и прерывистой мерзлотой, но носит совершенно иной характер. В районах со “сплошной” мерзлотой (участки Унгличикан, Средний Ингагли, Б. Неэрген) разгрузка подмерзлотных вод происходит чрезвычайно редко в виде источников, приуроченных к разрывным нарушениям субвертикального падения. В прерывисто-мерзлотных ландшафтах (участок Маломыр) таликовые зоны также развиты по разломам, вследствие чего в ручьях фиксируются воды, пестрые по минерализации, по макро- и микрокомпонентному составу. И в первом, и во втором случаях разгрузка трещинных вод происходит в течение всего летнего периода (в зимнее время в областях разгрузки подмерзлотных вод формируются обширные наледи) и не имеет повсеместного распространения. Поэтому в районах со сплошной и прерывистой многолетней мерзлотой в ручьях в течение всего лета на разных участках отмечаются воды с различной долей подмерзлотных трещинных вод и талых вод деятельного слоя и следовательно металлоносности.

Из сказанного следует, что формирование гидрогеохимических ореолов и потоков рассеяния в условиях многолетней мерзлоты обусловлено взаимодействием многих процессов – электрохимическое растворение, термодиффузия, микробиологические процессы, таяние льда, замерзание воды, инфильтрация атмосферных вод и др.

3.2. Особенности формирования гидрогеохимических ореолов и потоков рассеяния золоторудных месторождений и элементов группы платины

3.2.1. Особенности формирования фоновых вод

Основные концентрации золота и ЭПГ в подземных водах золоторудных месторождений были оценены на основе статистической обработки результатов представительного гидрогеохимического опробования районов распространения золоторудно-россыпных полей Среднего и Нижнего Приамурья. Фоновые концентрации золота (таблица №5) изменяются от 0.002 до 0.005 мкг/л. Минимальные концентрации золота в гидрогеохимических пробах, зафиксированные при этом, составляют 0.001 мкг/л при чувствительности анализа - 0.001 мкг/л.

Следует оговорить, что "настоящие" фоновые воды на изучаемой территории отсутствуют, потому что в пределах обследованных рудных полей трудно найти не зараженные золотом формации. Поэтому фоновые концентрации золота в водах, которые рассчитываются как средневзвешенное для каждого рудного поля, представляют, нижнее аномальное содержание золота. При этом следует иметь в виду, что: 1) оно почти не зависит от вещественного состава водовмещающих пород (диапазон его колебаний обычно не превышает 0.002-0.005 мкг/л); 2) значения фона для подземных и поверхностных вод определялись отдельно; 3) наблюдался некоторый рост значений "фона" по пути движения вод в пределах водосбора, то есть иными словами, "фоновые" концентрации золота представляют в какой-то мере интегральную характеристику золотоносности вод (области стока, замыкающейся точкой опробования); 4) "фоновые" содержания золота в природных водах рассматриваемой территории могут испытывать или кратковременные (под действием единичных дождей) или сезонные колебания при отличии минимальных значений от максимальных в 2-5 раз. Вместе с тем, в дополнение к сказанному, нельзя не отметить большое влияние применяемых методик отбора, концентрирования и определения золота из водных проб. Это связано с тем, что фоновые концентрации золота в водах настолько малы, что начинают сказываться такие привходящие факторы как "чистота" по золоту применяемых при инструментальном анализе материалов (активированного угля, полиэтиленовой пленки, алюминиевой фольга).

Применяемые автором материалы для производства анализа находились под постоянным контролем, что обеспечивало технологический фон 0.001 мкг/л. Такие значения технологического фона существенно не сказываются на точности определения природного фона.

Как уже было отмечено, вещественный состав горных пород рудных полей незначительно влияет на "фоновые" концентрации золота в природных водах, характеризующихся $pH=6.5-8.2$; $Eh=300-400$ mv, когда "ландшафт" нивелирует эти различия. Массивы ультраосновных пород являются исключением. Подземные воды массивов ультраосновных пород имеют повышенный гидрогеохимический фон по золоту, чему способствуют физико-химические условия (pH до 10, Eh - 500 mv), благоприятные для мобилизации золота из ультраосновных пород.

Подходя с позиций поисков коренной золотоносности исследуемых массивов ультраосновных пород, выделенные гидрогеохимические аномалии золота сформировались за счет "фоновой" золотоносности ультраосновных пород и их можно отнести к разряду фоновых подземных вод. При рассмотрении генезиса золотоносных аллювиальных россыпей участка Гарь-II вынос золота "фоновыми" подземными водами и его переотложение в руслах поверхностных водотоков достигает (дебит источника 2 л/сек, концентрация золота 0.5 мкг/л) 30 грамм золота в год в расчете на одну аномалию. Таким образом, фоновые подземные воды вносят существенный вклад в образование аллювиальных россыпей золота, подпитывая их гидрогенным золотом.

3.2.2. Особенности формирования ореольных вод золоторудных месторождений и ЭПГ

. Концентрация золота в водах потоков рассеяния, в пределах аномалий, изменяется от 1.2 мкг/л до 0.01 мкг/л.

В большинстве случаев гидрогеохимические ореолы (ГХОР) и потоки (ГХПР) рассеяния золота контролируют золоторудные тела. От рудных тел, находящихся в зоне аэрации трещинно-грунтовых вод, наблюдаются контрастные (коэффициент концентрации до 100 и более)

Фоновые концентрации золота.

Таблица 5.

Месторождение,участок (тип месторождения)	Тип ландшафта	"фоновая" концентрация золота, мкг/л	
		Поверхностные воды	Подземные воды
Многовершинное, Оемку-Джегдагский, р. Зимовье, (гидротермальные, убогосульфидные, золото-кварцевые)	Среднегорные ландшафты, без многолетнемерзлых пород	0.002	0.01
Маломыр, Ср. Ингагли, Б. Неэрген, Унгличикан, Коврижка (гидротермальные, убогосульфидные, золото-кварцевые)	Среднегорные ландшафты с много-летнемерзлыми породами	0.005	0.01
Покровское, Пионер, (гидротермальные, убогосульфидные, золото-кварцевые)	Равнинные ландшафты с много-летней мерзлотой долинного типа	0.005	0.01
Гарь-2 (Усть-Депский ультраосновной массив)		0.005	0.1
Р. Кондер (Кондерский ультра-основной массив)	Среднегорные ландшафты с многолетней мерзлотой	0.005	0.05

гидрогеохимические аномалии золота (табл. 6). Они в большинстве случаев находятся в головках известных промрассыпей золота и являются связующим звеном между золоторудными телами и золотоносными россыпями, т.е. гидрогеохимические аномалии золота являются поисковыми показателями, как на рудное золото, так и на россыпное.

В ряде случаев гидрогеохимические аномалии золота пространственно разделены с рудными телами и связаны с источниками трещинно-жильных вод. Гидрогеохимические потоки рассеяния золота очень локальные и не превышают 300-500 метров.

Не отмечено прямой корреляционной связи между концентрацией золота в горных породах (рудах) и ореольными водами. Это связано с рядом факторов, от которых зависит концентрация золота в ореольных водах:

1. Физико-химические условия мобилизации и миграции золота в подземных водах.
2. Минералогический состав горных пород и руд.
3. Время контакта горных пород (руд) с подземными водами.
4. Ландшафтно-гидрогеохимические условия рудных полей.

Режим ГХОР и ГХПР золота подробно описан в работах [25,26], где отмечается, что размеры, контрастность потоков рассеяния золота изменяются в зависимости от выпадения атмосферных осадков. Относительно межени после выпадения дождя интенсифицируется вынос золота подземными водами, т.е. гидрогеохимические аномалии становятся более протяженными и контрастными. В ореольных подземных водах (ГХОР) основной формой миграции золота и ЭПГ является ионно-молекулярная. В ГХПР ионно-молекулярная форма (более 50 % от валового значения) мигрирует 100 м, взвешенная форма до 500 м. Коллоидная форма миграции золота не является преобладающей в ГХПР.

Месторождение (участок)	Концентрация золота, мкг/л	
	ГХОР (средние/макс.)	ГХПО (средние/макс.)
Многовершинное	0.9 / 1.2	0.3 / 0.5
Покровское	0.5 / 0.7	0.2 / 0.4
Пионер	0.4 / 0.65	0.1 / 0.3
Ср. Ингагли	0.2 / 0.3	0.1 / 0.2
Унгличикан	0.2 / 0.35	0.1 / 0.3
Б. Неэрган	0.1 / 0.2	0.05 / 0.1
Коврижка	0.1 / 0.3	0.05 / 0.2
Гарь-2	1.2 / 1.4	0.5 / 0.7
Кондер	0.5 / 0.7	0.2 / 0.4
Зимовье	0.2 / 0.5	0.1 / 0.2
Оемку, Джегдаг	0.2 / 0.4	0.1 / 0.24
Маломыр	0.3 / 0.5	0.1 / 0.24

На основе проведения корреляционного анализа хорошие корреляционные связи с золотом проявляют платина Pt (0.95), иридий Ir (0.9), осмий Os (0.8), серебро Ag (0.7) и элементы группы лантана (самарий, церий, европий, иттербий, лютеций, лантан) (0.5-0.7).

3.3 Модель растворения, переноса и переотложения золота и ЭПГ в зоне гипергенеза. Формирование гидрогенной составляющей аллювиальных россыпей золота и ЭПГ

Оценка роли гидрогенного золота в образовании аллювиальных россыпей неоднозначна, а во многих работах его доля представляется несущественной. Объяснений противоречивости выводов можно найти несколько: трудно распознать признаки гидрогенного золота в россыпях и отличить их от форм другого происхождения; весьма сложны геохимические процессы преобразования золота в зоне гипергенеза и переноса этого металла (его соединений) до золотоносной россыпи в аллювии: необходимо применять очень тонкие и трудоемкие аналитические методы для количественного анализа золота в воде и породах.

Многолетний опыт гидрогеохимических поисков золота и платиноидов в разных ландшафтно-геохимических условиях Среднего и Нижнего Приамурья позволил детально изучить для этих обстановок подсистемы: вода - порода (золоторудное тело), подземные воды - поверхностные воды, поверхностные воды - донные отложения и объединить их в одну общую систему: горные породы (золоторудное (ЭПГ) тело) - подземные воды - поверхностные воды - золотоносная (ЭПГ) россыпь. Большинство исследователей брали только отдельные звенья этой цепи, что не позволяло им рассматривать весь процесс в целом. Кроме того, очень немногие исследователи применяли массовое опробование при гидрогеохимических поисках с последующим нейтронно-активационным анализом проб, позволяющим улавливать фоновые концентрации золота и ЭПГ. Этот метод вполне надежен, но не всегда доступен из-за дороговизны анализа. Такие исходные позиции (данные по гидрогеохимической системе в целом и высокая чувствительность анализа на золото) позволяют выяснить гидрогеодинамическую схему формирования ореолов и потоков рассеяния золота и оценить возможные формы водной его миграции, провести термодинамический анализ происходящих процессов.

В итоге сделана попытка "взвесить" перспективность участков на обнаружение гидрогенного золота в россыпях, его соотношение с другими формами накопления. Вполне очевидно, что такие оценки имеют прогнозный характер, но сам путь изучения перехода золота из воды в осадок - вполне правомерен.

В процессе работы [26] над концептуальной схемой формирования гидрогенной составляющей аллювиальных отложений выяснилось, что французские исследователи Benedetti

М., Boulegue J. (1991г) почти полностью разделяют взгляды автора в вопросах переноса и переотложения гидрогенного золота, однако приоритет открытия явления принадлежит автору настоящей работы.

Вопрос о возможности формирования гидрогенных (гипергенных) россыпей золота возник сравнительно давно. Среди работ, посвященных этой тематике, следует отметить В.А. Обручева, Ф. Фрейзе, М.Г. Кожевникова, Ю.А. Билибина, Н.А. Шило, и др.

Находки гипергенного золота в россыпях позволили создать теорию, объясняющую образование россыпей химическим переносом золота природными водами и его отложением из растворов в рыхлом покрове. Однако Ю.А. Билибиным широкие масштабы гипергенного россыпеобразования золота были поставлены под сомнение.

В связи с развитием аналитических методов определения золота в природных водах, в частности, нейтронно-активационного, стала реальностью оценка масштабов гидрогенного россыпеобразования золота.

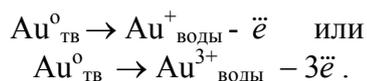
Настоящий раздел работы ставит своей задачей обобщить накопленные материалы и опыт изучения гидрогенной составляющей формирования золотоносных россыпей. Имеющиеся данные показывают, что закрывать эту проблему нет никаких оснований. И, наоборот, появляются все новые факты, свидетельствующие о большой роли водного переноса золота при формировании его россыпей.

На основе большого объема фактического материала, полученного по шестнадцати золоторудным с ЭПГ и россыпным полям благородных металлов Дальнего Востока РФ, Золотицкого кимберлитового поля (район месторождения алмазов им. М.В. Ломоносова), находящимся в различных геологических и ландшафтно-гидрогеохимических условиях, автором рассмотрен механизм перераспределения золота и ЭПГ в зоне гипергенеза в целом.

3.3.1. Гидрогеохимические процессы перераспределения золота в подсистеме коренная порода (руда) - подземные воды

В пределах изученных месторождений рудное золото в основном представлено самородными выделениями металла в кварце или примесями в сульфидах, редко встречаются теллуриды золота.

В зоне гипергенеза ультраосновных пород и убогосульфидных кварцевых руд золото окисляется по схеме:



Вопрос о преобладающей степени окисления золота в ореольных водах остается дискуссионным, наиболее вероятной является форма Au^+ .

В качестве окислителей золота коренных пород (руд) может выступать кислород, растворенный в воде, железо в степени окисления 3+, марганец в степени окисления 4+, особенно в кислой среде. Значительную роль в бескислородной среде приобретают электрохимические процессы. Такие процессы протекают при контакте золота с различными минералами, обладающими электронной проводимостью. На растворимость золота существенное влияние оказывают наиболее электроположительные из них - пирит, магнетит.

На растворимость металлического золота в значительной степени влияют два фактора: концентрация в растворе окислителя и лиганда, образующего с золотом прочные комплексные соединения, а содержания этих компонентов в различных ландшафтных зонах различны.

В настоящее время в литературе нет четкого ответа на вопрос, в какой именно форме и с какими именно лигандами мигрирует золото в подземных водах.

Золото проявляет амфотерные свойства, оно лучше растворяется в кислой и щелочной средах и имеет высокие константы устойчивости с гидроксил-ионами. В связи с тем, что в пределах исследованных районов встречаются обычно щелочные и слабощелочные воды, то вероятно преобладающей формой миграции золота являются его гидрокомплексы и соответствующие им коллоиды-гидролизаты, например, $\text{Au}(\text{OH})_4^-$, $\text{Au}(\text{OH})_2^-$.

В ореольных водах убогосульфидных и сульфидных кварцевых месторождений золото, вероятно, мигрирует в форме тиосульфитных комплексов $[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^-$, $[\text{AuS}_2\text{O}_3]^-$. Однако аналитически определяемых концентраций тиосульфат-ионов выявлено не было.

Вместе с тем, в ореольных водах золотосульфидного кварцевого месторождения автором были зафиксированы полиитионат-ионы, концентрация которых достигает в пересчете на сульфат-ионы 40 мг/л. Отмечается прямая корреляционная связь между содержаниями золота и полиитионат-ионов. На основании этого можно предположить существование в ореольных водах месторождений не только тиосульфатных, но и полиитионатных комплексов золота типа $[\text{Au}(\text{S}_4\text{O}_6)_2]^-$ и $[\text{AuS}_4\text{O}_6]^-$.

Рядом исследователей высказывается предположение о наличии, кроме истинно растворенной, еще коллоидной и взвешенной (тонкодисперсной) форм существования золота в природных растворах.

Проведенные автором полевые экспериментальные работы [26] по определению форм миграции золота в водах одного из опробованных месторождений показали, что основной формой нахождения золота в ореольных (подземные условия) водах являются его комплексные ионы.

Подобные выводы следуют и из результатов исследований, полученных А.М. Плюсниным.

3.3.2. Гидрогеохимические процессы перераспределения золота в подсистеме подземные воды - поверхностные воды - донные осадки

В пределах исследованных месторождений золота разгрузка ореольных вод в поверхностные водотоки часто носит сосредоточенный характер, в результате чего в ручьях фиксируются контрастные (коэффициент концентрации - до 100) гидрогеохимические аномалии золота. В момент разгрузки (выход вод на земную поверхность) происходит резкое изменение физико-химической обстановки: система становится открытой по отношению к кислороду и углекислому газу, снижается рН ореольных вод с 7.8-8.0 до 7.0-7.2 по реакции: $\text{OH}^- + \text{CO}_2 \rightarrow \text{HCO}_3^-$, т.е. снижается концентрация ионов OH^- . Это, в свою очередь, приводит к разрушению большей части гидроксо-комплексов золота. Как отмечалось выше, в свободном состоянии ионы золота (Au^+) в гипергенных условиях существовать не могут из-за высокого окислительного потенциала. Поэтому разрушение его гидроксо-комплексов вызывает переход золота в элементное состояние и выпадение из раствора.

Из-за избытка элементного кислорода в результате разгрузки интенсифицируются также собственно окислительно-восстановительные процессы, приводящие к разрушению комплексных ионов золота, в частности, за счет реакции диспропорционирования. Процессам диспропорционирования подвержены комплексные ионы, в которых Au имеет степень окисления +1:



Кроме того, в качестве восстановителя золота может выступать двухвалентное железо при его окислении до трехвалентного. При этом происходит адсорбция Au на поверхности осадка $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Существенное влияние на изменение состояния золота в природных водах оказывают органические соединения. Этот факт принимает особенное значение при разгрузке, т.к. в поверхностных водотоках концентрация органических веществ гумусовой природы обычно в несколько раз больше, чем в подземных водах. Природная органика, особенно содержащая функциональные тиогруппы ($-\text{SH}$), может являться геохимическим барьером для золота. Она способна образовывать нерастворимые в воде комплексные соединения золота, а также восстанавливать его до элементного с формированием золей.

Часть ионного (истинно растворенного) золота при переносе восстанавливается металлами в элементном состоянии. Так как золото в ряду напряженности занимает последнее положение, то все предыдущие металлы должны вытеснять его из растворов. Например, реакция с самородной медью выглядит следующим образом:



Подтверждением такого рода процессов служит находка Батуриным С.Г. в отработанных россыпях бассейна реки Гарь кусочков медной проволоки частично или полностью покрытых губчатым и игольчатым золотом. В г. Магадане в музее СВ КНИИ находится железная лопата с агрегатами золота на поверхности.

В юрских конгломератах в Амурской области Сорокиным А.А. была найдена самородная латунь, покрытая тонким слоем золота. Осаждением золота из водных растворов объясняется формирование оболочек золота на зернах электрума.

Существенную роль в восстановлении золота и образовании его микроагрегатов в поверхностных условиях играют микробиологические процессы, так как тела микробов состоят, в том числе из углерода - восстановителя.

В работах Сорокина А.П. с коллегами приводятся сведения о золотоносности и ЭПГ бурых углей Ерковецкого месторождения. Одним из возможных механизмов обогащения углей благородными металлами является по мнению авторов восстановление золота и ЭПГ из подземных вод на углеродном барьере углей (углерод окисляется, а ионное золото и ЭПГ, являясь сильным окислителем, восстанавливаются до элементного).

В статье Ф.П. Кренделева "Растет ли золото в россыпях?" приводится описание металлических предметов, покрытых оторочкой из золота, найденных в золотоносных россыпях.

Перечисленные процессы восстановления ионного золота до элементного состояния вызывают одновременно и выпадение его из природных вод с образованием коллоидных и взвешенных частиц.

Экспериментальные исследования по изучению форм миграции золота, выполненные по методике [26] в пределах одного из потоков рассеяния золоторудного месторождения показали, что в поверхностном водотоке происходит преобразование форм миграции золота (табл. 3.2). По мере удаления от зоны разгрузки ореольных (золотоносных) вод вниз по потоку рассеяния в поверхностной воде ручья постепенно уменьшается доля ионного золота, наблюдается рост концентрации золота, включенного в коллоидные частицы, на расстоянии 500-1000 м от источника практически всего золото уже находится во взвешенном состоянии и аккумулируется донными осадками. Доля переотлагаемого золота, от выносимого подземными водами оценивается автором в 90 %.

Предложенная модель обеспечивает образование мельчайших частиц высокопробного золота, рассеянного в аллювиальных отложениях и укрупнение низкопробного золота путем его рафинирования ионным растворенным в воде золотом, которое выступает в роли цемента при образовании крупных агрегатов золота в аллювии.

3.3.3. Гидрогеохимические процессы перераспределения золота в подсистеме золотоносная россыпь

Осаждению золота из поверхностных вод на уже имеющихся золотилах способствуют металлы-примеси: медь, цинк, свинец и др., находящиеся в элементном состоянии. Элементы-примеси самородного золота окисляются (электрохимическое растворение) и восстанавливают (осаждение) ионы золота. Данный процесс называется рафинированием самородков и, в итоге, также является одним из способов укрупнения частиц золота.

Существует ряд работ, в которых рассматривается механизм микробиологического преобразования тонкого золота в донных осадках в крупные агрегаты. Скорость этого процесса по экспериментальным данным измеряется десятками дней.

Представленные механизмы приводят к образованию гидрогенных агрегатов золота, которые обладают некоторыми отличиями по сравнению с золотом первичным, рудным. Во-первых, такие образования высокопробны (из-за растворения элементов-примесей). Так, в пределах Усть-Депской зоны офиолитов (участок Гарь II) пробность золотин, обнаруженных в аллювиальных россыпях, достигала, по данным автора, 992, а высокопробная внешняя оторочка имела пробность 1000 (данные микрозондового анализа). В шлиховых пробах С. Батуриным, кроме высокопробных золотин, были обнаружены золоченые, частично или полностью,

фрагменты медной проволоки и свинцовой дроби. Во-вторых, при рафинировании и просто осаждении формируется зональность золотины: внешний пласт более высокопробен по отношению к центральной (ядру) части зерна (высокопробная оторочка). В-третьих, самородное золото, выращенное в условиях, приближенных к гипергенным, отличается специфическими губчатыми, порошковатыми, эмульсионными, пленочными и дендритовидными формами. Золотины такого вида находились нами в аллювиальных отложениях практически всех опробованных месторождений.

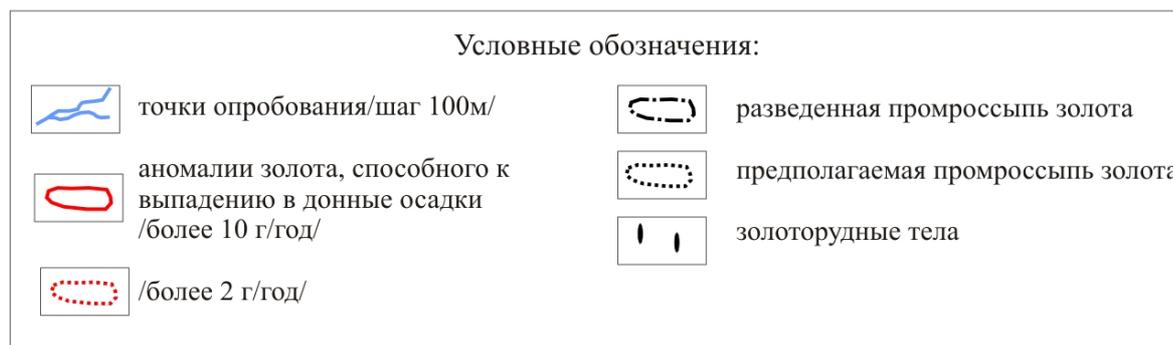
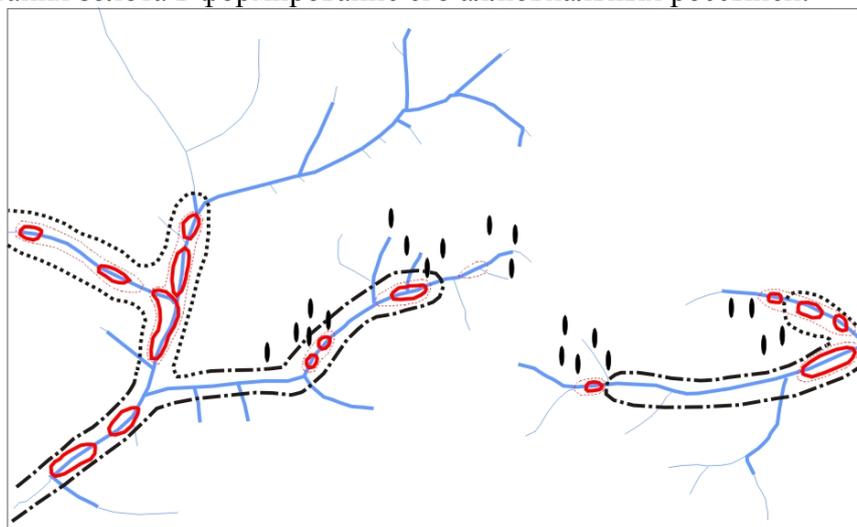
3.3.4 Методика оценки масштабов гидрогенного россыпного золота в руслах поверхностных водотоков

На примере Оемку - Джегдагского рудного поля, расположенного в пределах Сихотэ-Алиня, показана методика прогнозной оценки золотоносных россыпей по гидрогеохимическим данным, включающей оценку масштабов современного (на дату опробования) выноса и переотложения золота в руслах водотоков.

Для определения количества золота, выносимого и переотлагаемого поверхностными водами, была построена "Карта-схема интенсивности переноса (ионного стока золота) растворенного золота поверхностными водами".

Оценки показали, что ежегодно на опробованной площади из вод поверхностных водотоков осаждается 0.11 кг золота. При экстраполяции на 10 000 лет (возраст современных четвертичных отложений) и допущении, что в этот период вынос был стабильным, получается, что за этого период в донные осадки бассейнов ручьев отложилось 1100 кг гидрогенного золота.

Полученные значения соизмеримы с объемами добычи шлихового золота при первой вскрыше и промывке плотика россыпи и доказывают существенный вклад гидрогенного преобразования золота в формирование его аллювиальных россыпей.



Выводы

1. Подземные воды активно растворяют золото коренных горных пород и в форме комплексных ионов переносят его к областям разгрузки.
2. При разгрузке подземных вод в русла поверхностных водотоков происходит преобразование форм миграции золота по схеме: ионно-молекулярная форма → коллоидная форма → взвешенная форма. До 90 процентов золота выпадает в аллювиальные отложения в пределах гидрогеохимического потока рассеяния золота (300-500 м).
3. В аллювиальных отложениях происходит укрупнение золотых агрегатов и их рафинирование за счет окисления примесей и осаждения новообразованного золота.

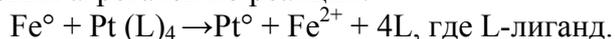
3.4 Модель растворения, переноса и переотложения ЭПГ в зоне гипергенеза. Формирование гидrogenной составляющей аллювиальных россыпей ЭПГ

Процесс формирования платиновых аллювиальных россыпей до последнего времени связывался лишь с физическим выветриванием платиносодержащих горных пород в пределах бассейнов водосбора рек и переотложением высвобожденных минералов платины в руслах поверхностных водотоков. При таком объяснении принималось во внимание, что минералы платины не растворяются в воде. При участии автора были проведены гидрогеохимические исследования на Покровском золоторудном поле, Кондерском ультраосновном массиве Усть-Депской зоне офиолитов, которые позволили оценить, применив нейтронно-активационный анализ (НАА), концентрации элементов платиновой группы (ЭПГ) в подземных и поверхностных водах и современные масштабы их выноса в растворенном виде в гидросеть районов исследований.

J. Bowles выдвинул гипотезу, согласно которой для объяснения перераспределения минералов платиновой группы (МГП) привлекался механизм растворения подземными водами рассеянных в анортозитах ЭПГ, переноса их в ручьи, где платина ремобилизуется и происходит рост кристаллов (минералов) МГП. Им же был применен метод аналогии изучения поведения платины с золотом при исследовании латеритных кор выветривания.

Автор поддерживает эту гипотезу и доказывает ее реальность в настоящей работе.

Поведение золота и платины в геохимических процессах имеет много общего. Исходя из аналогии с золотом, механизм перераспределения платины в системе (коренная порода → подземные воды → поверхностные воды → аллювиальная россыпь), заключается в следующем: подземные воды (окислительные условия для платины) растворяют рассеянную платину коренных пород или рудных образований и в форме комплексных ионов переносят их в поверхностные водотоки. При разгрузке подземных вод ультраосновных горных пород (рН 8.2-9.3; Eh = 400-500 mv) происходит их смешение с поверхностными водами, резкое изменение физико-химических условий (рН 6.5-7.0; Eh = 200-300 mv) (геохимический барьер), приводящее к адсорбции (соосаждению оксигидроксидах Fe и Mn) комплексов платины на дисперсном материале (Fe₂O₃, MnO₂), и восстановлению ее до элементного состояния и выпадению агрегатов платины в донные осадки вместе с дисперсными частицами. Агрегаты самородного железа и другие металлы в самородном состоянии в аллювии могут восстанавливать платину с образованием железо-платиновых агрегатов по реакции:



Концентрации ЭПГ и золота в водах потоков рассеяния месторождений.

№№ п/п	Месторождение	Pt мкг/л	Ir мкг/л	Os мкг/л	Au мкг/л
1	Река Кондер	<u>min 0.5</u> max 1.4	<u>min 0.001</u> max 0.003	<u>min 0.2</u> max 0.5	<u>min 0.004</u> max 0.9
2	Река Гарь 2	<u>min 0.5</u> max 8	<u>min 0.001</u> max 0.02	-	<u>min 0.003</u> max 1.2
3	Покровское золоторудное	<u>min 0.3</u> max 4	<u>min 0.001</u> max 0.007	<u>min 0.1</u> max 4	<u>min 0.003</u> max 1.1

ВЫВОДЫ

1. В геохимических процессах в зоне гипергенеза в поведении ЭПГ много общего с золотом, поэтому на первых этапах изучения гидрогеохимии платины возможно применение метода аналогий.

2. Ультраосновные породы могут служить коренными источниками ЭПГ и золота аллювиальных россыпей гидрогенного генезиса.

3. Механизм обогащения аллювиальных россыпей золота и ЭПГ заключается в растворении рассеянного золота и ЭПГ коренных ультраосновных пород, переносе их в поверхностные водотоки и выпадении в донные осадки при разгрузке подземных вод.

4. В зоне гипергенеза самородное золото и ЭПГ россыпей активно растворяются и переотлагаются на восстановительном барьере;

5. Необходимым условием для растворения самородного золота и ЭПГ подземными водами является одновременное присутствие окислителя (растворенный в воде кислород) и лигандов, в качестве которых могут выступать цианиды, продуцируемые в почвенном профиле бактериями рода *Pseudomonas*, гидроксокомплексы, тиоорганические комплексы типа тиомочевина, недоокисленные формы серы (политионаты) и др.

6. Являясь сильным окислителем, комплексные ионы золота и ЭПГ переотлагаются на восстановительном барьере.

7. Восстановителями золота служат все металлы в самородном состоянии, расположенные до золота в «ряду напряжений металлов», органический углерод, восстановленные формы железа и марганца в степени окисления 0 и 2+.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ВЫВОДЫ

Представленная диссертационная работа является научным обобщением теоретических, методологических и практических исследований автора. Проведенные исследования позволяют сформулировать следующие выводы и наметить пути дальнейшего развития направления.

Выводы.

1. Сверхкритические флюиды (ск-флюиды) H_2O , CO_2 , H_2S , H_3As , HCl , гомологи CH_4 магматического и термометаморфического генезиса играют основную роль в формировании термогазохимического состава минеральных углекислых вод в областях развития современного (четвертичного) вулканизма.

2. Формирование химического состава подземных вод находящихся в сверхкритическом состоянии происходит ступенчато, в соответствии с критическими точками флюидов. На каждой ступени изменения (переход через критическую точку) из ск-флюида газа образуется ионный водный раствор газа, например из ск-флюида CO_2 образуется водный раствор угольной кислоты, которая начинает взаимодействовать с вмещающими горными породами, происходит её нейтрализация, образуются гидрокарбонаты.

3. Субвертикальный поток ск-флюидов H_2O , CO_2 , и других сверхкритических газов является сжимаемой фазой при расширении которой происходит охлаждение водно - ск-флюидной смеси, увеличивается её объем, вследствие чего возникает поршневой эжекционный эффект (сверхкритический термо-газлифт), с которым связаны аномально высокие пластовые давления (АВПД).

4. Ск-флюиды H_2O , CO_2 как неполярные растворители экстрагируют органические вещества из вмещающих горных пород и выделяют их в самостоятельные несмешивающиеся с водой фазы при подъеме к поверхности Земли. Выделение неполярных органических веществ из ск-флюидов происходит ступенчато по фракциям вследствие уменьшения их растворимости в ск-флюидах как функции их молекулярной массы, вследствие уменьшения плотности ск-флюидов при уменьшении давления и температуры.

5. Ск-флюиды H_2O , CO_2 нельзя измерить в стволах скважин, являющихся расширительной емкостью, где происходит переход через критические точки, так как они являются расширяющейся фазой. Их только возможно рассчитать по устьевым параметрам.

6. Гидродинамика сверхкритических жидкостей, как сжимаемых фаз, оказывает определяющее влияние на их химический состав из-за наличия поршневого эффекта, адиабатического охлаждения и разогрева, флуктуации плотности.

7. Изменение химического состава подземных вод при отрицательных температурах ($T < 0^{\circ}\text{C}$) происходит ступенчато, в соответствие с эвтектическими точками растворенных в воде солей.

8. При понижении температуры подземных вод ниже 0°C в эвтектических точках происходит совместная кристаллизация льда и кристаллогидратов солей, а жидкая фаза обогащается солями с низкими эвтектиками, что приводит к последовательной смене гидрохимических типов вод и льдов (криогидрогеохимической зональности): гидрокарбонатные воды (лед) \rightarrow сульфатные воды (лед) \rightarrow хлоридные воды (лед) \rightarrow (возможно, при $T < \text{минус } 55^{\circ}\text{C}$) бромидные воды.

9. При криогенных процессах изменяется мольный объем подземных вод относительно дистиллированной воды:

Лед имеет положительный мольный объем на 9 %, за счет чего возникают криогенные напоры;

Рассолы имеют отрицательный мольный объем (до 6 % для высокоминерализованных CaCl_2 рассолов за счет уплотнения структуры воды ионами в гидратные оболочки (явление называется контракция)), а при смешении пресных и минерализованных подземных вод возникают аномально низкие пластовые давления.

10. Совместное присутствие в подземных водах окислителей благородных металлов и лигандов комплексных соединений в зоне гипергенеза Au, Pt, Os, Ir – содержащих коренных горных пород (руд), приводит к окислению атмосферным кислородом самородных форм Au, Pt, Os, Ir, растворению (образование комплексных соединений с лигандами) их и миграции с подземными водами.

11. В гидрогеохимическом потоке рассеяния Au, Pt, Os, Ir последовательно происходит преобразования форм миграции благородных металлов: истинно-растворенная форма (окисленная форма) \rightarrow коллоидная форма (золь) (восстановленная форма) \rightarrow взвесь (коагулянт коллоидов).

12. 90% ионного стока Au, Pt, Os, Ir - содержащих подземных вод аккумулируется в аллювиальной россыпи.

13. Ионный сток Au, Pt, Os, Ir – содержащих подземных вод в поверхностные водотоки является показателем интенсивности процесса современного гидрогенного образования россыпей самородных Au, Pt, Os, Ir.

14. Отложение самородных форм Au, Pt, Os, Ir происходит на восстановительном барьере (углерод химических веществ в степени окисления менее $4+$, металлы в элементной (самородной) форме) при разгрузке Au, Pt, Os, Ir – содержащих подземных вод в поверхностные водотоки.

15. В процессах укрупнения самородных агрегатов Au, Pt аллювиальных россыпей растворенные в воде золото и платина выступают в роли «цемента», образуя высокопробные оторочки. Низкопробные самородные рудные агрегаты золота являются центрами роста гидрогенного высокопробного золота за счет электрохимического окисления металлов – примесей (Cu, Pb, Zn, Ag и др.).

Пути дальнейшего развития направления.

1. Оценка влияние гидродинамики сверхкритических жидкостей, как сжимаемых фаз, на их химический состав подземных находящихся в сверхкритическом состоянии, является обширным полем для дальнейших исследований.

2. Гидрогеологические палеорекострукции по эвтектическим точкам как палеотермометрам эпох с холодным климатом Земли.

3. Изучение процессов формирования золотосодержащих пресных подземных вод, которые можно отнести к разряду минеральных по специфическим микрокомпонентам (золото). Золото в растворенной форме является сильнейшим окислителем, благодаря чему ярко проявляются его антибактерицидное воздействие на микроорганизмы подземных вод, выраженная в их подавлении. Влияние высоких концентраций золота, как в твердом, так и в растворенном состоянии, на микрофлору подземных вод предстоит еще оценить. Говорить о "Золотых минеральных водах" по

примеру "Серебрянных....." еще рано, так как не определена бальнеологическая норма. Необходимы медико-бальнеологические исследования. Известны медицинские препараты золота и платины подавляющие развитие злокачественных опухолей, но в малых концентрациях растворимые соединения золота и платины в подземных водах могут выступать как антибактериальные компоненты.

Список работ, опубликованных по теме диссертации

- 1. Абрамов В.Ю., Вавичкин А.Ю. Особенности формирования термогазохимического состава минеральных вод Эссентукского месторождения. Разведка и охрана недр, №10, 2010, с.27-32.**
2. Абрамов В.Ю., Боровский Б.В., Лизогубов В. А., Язвин А.Л. Новый взгляд на формирование ресурсов и термо-газохимического состава углекислых минеральных вод Эссентукского и Нагутского месторождений. Труды Всероссийской конференции с участием иностранных ученых. Геологическая эволюция взаимодействия воды с горными породами. Томск, 2012г, с. 288-192.
- 3. Абрамов В.Ю., Боровский Б.В., Ершов Г.Е., Язвин А.Л. Опыт переоценки запасов и прогнозных ресурсов минеральных вод Эссентукского и Бештаугорского месторождений. // Недропользование XXI век. – 2013. - № 5. – С. 37-45.**
- 4. Абрамов В.Ю. Формирование химического состава подземных вод в экстремальных термодинамических условиях (на примере Нагутского месторождения углекислых минеральных вод) // Недропользование XXI век. – 2013. - № 5. – С. 67-71.**
5. Абрамов В.Ю., Вавичкин А.Ю. Природные геохимические провинции азотсодержащих пресных подземных вод (распространение и условия формирования) / Комплексные проблемы гидрогеологии: Тез. докл. науч. конф. – СПб.: СПбГУ, 2011. – С. 4-6.
- 6. Абрамов В.Ю. Формирование органического состава углекислых минеральных вод Эссентукского и Нагутского месторождений. Разведка и охрана недр, №5, 2014г, с.47-51.**
- 7. Крапивнер Р.Б., Абрамов В.Ю. Происхождение уникальной геохимической аномалии в зоне перехода от континента к океану между Свальбардом и хребтом Книповича. Журнал «Литология и полезные ископаемые», 2015г., №5, с. 1-12.**
8. Абрамов В.Ю., Атрощенко Ф.Г., Соловейчик К.А. Криогенная метаморфизация промышленных стоков – путь к управлению их составом при утилизации (на примере алмазодобывающих предприятий АО "Алмазы России – Саха") / Записки ЛГИ, VIII Толстихинские чтения: Материалы конф. – СПб., 1999. - С. 95-99.
- 9. Абрамов В.Ю., Атрощенко Ф.Г., Потапов А.А., Хархордин И.Л., Павлов В.А. О методике оценки фоновой засоленности и фазового состояния воды многолетнемерзлых пород (на примере Октябрьского полигона захоронения дренажных рассолов). Записки ЛГИ, IX Толстихинские чтения: Материалы конф. – СПб., 2000г. - С. 80-84.**
- 10. Абрамов В.Ю., Вавичкин А.Ю., Щипанский А.А., Апанасенко Д.С. Криогидрогеохимические условия золоторудного месторождения Дегдекан // Разведка и охрана недр. – 2010. - № 10. - С. 52-56.**
11. Абрамов В.Ю., Вавичкин А.Ю., Нахапетян А.К. Физико-химические процессы формирования ультрапресных, деминерализованных подземных вод среднего Приамурья (на примере района космодрома «Восточный») / Комплексные проблемы гидрогеологии: Материалы конф. – СПб.: СПбГУ, 2013. - С. 5-11.
12. Абрамов В.Ю., Кирюхин В.А. Химическая зональность подземных вод, льдов и минералов, как отражение криогенных процессов / VI Толстихинские чтения: Материалы конф. – СПб., 1997. - С. 30-35.
13. Абрамов В.Ю., Кирюхин В.А. Геохимические проблемы криогенной метаморфизации подземных вод, льдов, и пород. Материалы Международной научной конференции "Фундаментальные проблемы воды и водных ресурсов на рубеже третьего тысячелетия. Томск, 2000, с.571-574.

14. Абрамов В.Ю., Кирюхин В.А., Сердюков Л.И. Криогидрогеологические условия кимберлитовой трубки Удачная и их изменения в связи с разработкой месторождения / VII Толстихинские чтения: Материалы конф. – СПб., 1998. - С. 43-48.
15. Абрамов В.Ю., Кирюхин В.А. Геохимическая зональность вторичных минералов, льдов и вод криосферы и процессы ею управляющие. Записки ЛГИ, IX Толстихинские чтения: Материалы конф. – СПб., 2000г. - С. 95-99.
16. Абрамов В.Ю. Криогенная метаморфизация химического состава подземных вод. // Разведка и охрана недр. – 2014. - № 5. - С. 16-20.
17. Кирюхин В.А., Абрамов В.Ю., Потапов А.А., Хархордин И.Л. Гидрогеохимические поиски рудных месторождений (некоторые итоги и перспективы). Записки ЛГИ, V Толстихинские чтения «Современные проблемы гидрогеологии», СПб, 1996, с. 61-64.
18. Козлов С.А., Кулаков В.В., Кирюхин В.А., Абрамов В.Ю. Гидрогеохимия Кондерского ультраосновного массива //Отечественная геология, №10, 1994, с. 71-74.
19. Абрамова В.Ю. в книге Мироненко В.А., Румынин В.Г. «Проблемы гидрогеоэкологии», М., МГГУ, 1999г., том 3, книга 2, с.321-324.
20. Подкопаев С.В., Русяева С.А., Абрамов В.Ю., Орлова Т.А. Технологические подходы к решению экологических проблем техногенных «месторождений» на примере отходов производства серной кислоты // Биосфера. – 2010. - Т. 2. - № 4. - С. 527-543.
23. Абрамов В.Ю., Потапов А.А., Козлов С.Л. О механизме перераспределения платины в зоне гипергенеза. Тезисы доклада. "Элементы и минералы платиновой группы в ультрамафических массивах". Санкт-Петербург, 1991. С. 15.
24. Абрамов В.Ю., Потапов А.А. Расчленение подземного стока в прибрежно-морских районах при гидрогеохимических поисках. Известия вузов. Геология и разведка, № 9. М., 1991.
25. Абрамов В.Ю., Потапов А.А., Кирюхин В.А., Козлов С.А.. О формировании гидрогенной составляющей аллювиальных россыпей платины, Геохимия, №7, 1999г.
26. Абрамов В.Ю., Потапов А.А., Кирюхин В.А., Судариков С.М., Шемякин В.Н.. О гидрогенной составляющей аллювиальных россыпей золота, Геохимия, №3, 1993г,с. 427.
27. Абрамов В.Ю. Формирование химического состава подземных вод в экстремальных термодинамических условиях (на примере Нагутского месторождения углекислых минеральных вод). Сборник докладов. 2-ой Национальный форум «Нарзан-2013». Техногенные процессы в гидросфере (диагностика, прогноз, управление, автоматизация). Кисловодск, 2013. С. 12-38.
28. Лазаренков В.Г., Абрамов В.Ю., Таловина И.В., Неупокоев А.В., Никеленосные коры выветривания как потенциальный источник металлов платиновой группы. Ж. Платина России.1996.
29. Матвеев Ю.И., Кулындышев В.А., Абрамов В.Ю., Солопов Ю.А., Суздальский О.В., Николаев В.В. Алмазонасность и золотоносность переходной части "суша-море" на Северо-Западе России, Разведка и охрана недр, № 9-10,1999г., с. 27-31.
30. Потапов А.А., Абрамов В.Ю., Кирюхин В.А. Особенности формирования химического состава надмерзлотных вод Среднего Приамурья. Геокриология, № 3. М., 1992.
31. Судариков С.М., Абрамов В.Ю. Элементы группы платины в водах золоторудного месторождения // Геохимия. 1989, № 4. С. 581. 7.
32. Шемякин В.Н., Абрамов В.Ю. Геохимический способ поисков погребенных гидротермальных сульфидных месторождений./Авторское свидетельство на изобретение № 1497603 от 01.04.1989.
33. Шемякин В.Н., Абрамов В.Ю., Кирюхин В.А. Геохимический способ поисков сульфидных месторождений полиметаллов и золота./Авторское свидетельство на изобретение № 1433224 от 22.06.1988
34. Шемякин В.Н., Козында Ю.О., Абрамов В.Ю. Способ подготовки литохимических проб к рентгено-радиометрическому анализу./Авторское свидетельство на изобретение № 1603466 от 22.07.1990.

35. Abramov V. Yu., Potapov A.A., Kharkhordin I.L. Migration forms of oxidation products of gold-sulfide ore deposits in surface waters. Abstracts of ACS Symposium on "The Environmental Geochemistry of Sulfide Oxidation", 1992, Washington.

36. Sudarikov C.M., Abramov V.Yu. Platinum-group elements in water at gold deposit. J. Geochemistry International, 1989, v 26, p. 101-103.

Примечание: жирным шрифтом выделены публикации в изданиях, входящих в перечень ВАК.