

Харківський національний університет імені В.Н.Каразіна

Факультет геології, географії рекреації і туризму

Кафедра фундаментальної та прикладної геології

Конспект лекцій по дисципліні:

«Гідрогеохімічні методи пошуків родовищ корисних копалин»

Укладач : Тищенко І.І.

Харків -2024

Лекція №1. Виникнення та розвиток гідрогеохімічних пошуків.

Гідрогеохімічні методи пошуків рудних родовищ ґрунтуються на вивченні розподілу у водному середовищі хімічних елементів на ділянках оруднення, процесів водного розсіювання та концентрування елементів, умов та форм їх водної міграції, хімічного балансу речовини.

Геохімія як наука значного розвитку набула після того, як було створено Періодичну систему елементів Д.І. Менделєєва (1869) та вчення про будову атома. Великі успіхи були зроблені у вивченні поширення хімічних елементів на Землі та в метеоритах, завдяки роботам американського хіміка Ф. Кларка (1847-1931), який звів і систематизував великий аналітичний матеріал, і його робота послужила стимулом для розробки та застосування в геології найбільш точних методів аналізу .

Історія науки починається з М.В. Ломоносова (1711-1765), який у роботі «Про шари земні» у розділі «Про рудні місця, і жили, і про копальні» писав: «За загальні ознаки беруться наступні: якщо струмки і джерела, з гір протікають, який-небудь розпущений мінерал у собі мають, що можна скоро за смаком, то треба вірити, що у тих горах є рудні жили». Інакше кажучи, води рудних родовищ мають корозію і мають специфічний хімічний склад.

Принцип «які породи, такі й води», висунутий М.В. Ломоносовим, довго служив людям у пошуках родовищ солей і гіпсів.

Питання шляхів розвитку гідрогеохімічного методу докладно розглядає А.М. Овчинников (1970) у монографії «Гідрогеохімія».

Основоположником сучасної геохімії є визначний вчений, академік В.І. Вернадський (1863-1945), який у 1923 р. на лекції у Сорбонні сказав, що геохімія – нова наука ХХ століття. В.І. Вернадським створено цінні праці з мінералогії, геохімії, радіохімії, які відкрили подальші шляхи розвитку багатьом галузям науки. Вони призвели і до появи гідрогеохімії.

На рубежі XIX і XX століть було відкрито явище радіоактивності, почала розвиватися фізика атомів, з'явилися нові точні методи фізико-хімічного аналізу, накопичилося багато експериментальних даних щодо складу природних об'єктів. Мінералогія та петрографія - старі традиційні галузі геології - вже не могли з достатньою повнотою пояснити багато процесів, пов'язаних з утворенням родовищ корисних копалин. Тоді на межі геології та хімії виникла нова галузь науки – геохімія, основним завданням якої є вивчення динаміки фізико-хімічних процесів, що відбуваються у земній корі. В.І. Вернадський писав, що геохімія вивчає хімічні елементи, тобто атоми земної кори і, наскільки можливо, всієї планети. Вона вивчає їхню історію, їх розподіл та рух у просторі, їх генетичні співвідношення на нашій планеті.

Далі А.М. Овчинніков (1970) пише, що В.І. Вернадський ще студентом працював у творця наукового ґрунтознавства В.В. Докучаєва (1843-1903), який розробив вчення про зони в природі і переконливо показав, що ґрунт є особливим природно-історичним тілом, що виникло в результаті сукупного впливу на гірські породи клімату, повітря, рослинних та тваринних організмів. Молодий В.І. Вернадський ймовірно вже тоді задумався над динамікою процесів, які відбуваються при перетворенні гірських порід і ґрунтів, і, мабуть, тоді ж у нього виник великий інтерес до вивчення природних вод. Вислів А.Є. Ферсмана (1940) про те, що «Проблема пошуків корисних копалин - по суті своїй геохімічна проблема», стало крилатим і часто цитованим. Ідеї А.Є. Ферсмана знайшли розвиток у роботах академіка Б.Б. Полинова (1877-1950) та під впливом ідей Б.Б. Полинова виникла своєрідна галузь геохімії – геохімія ландшафтів, у якій дуже плідні дослідження належать А.І. Перельман.

Зародження геохімії підземних вод, чи, як нині прийнято називати, гідрогеохімії, можна зарахувати до 1929 р., коли В.І. Вернадський у доповіді в Російському мінералогічному суспільстві зазначив, що серед хімічних сполук Землі вода займає зовсім особливе, виняткове становище і підкреслив, що природні води, що розглядаються як мінерали, є складними динамічними системами рівноваги, що знаходяться в тісному зв'язку з середовищем, що їх оточує.

Зародження геохімії підземних вод, чи, як нині прийнято називати, гідрогеохімії, можна зарахувати до 1929 р., коли В.І. Вернадський у доповіді в мінералогічному суспільстві зазначив, що серед хімічних сполук Землі вода займає зовсім особливе, виняткове становище і підкреслив, що природні води, що розглядаються як мінерали, є складними динамічними системами рівноваги, що знаходяться в тісному зв'язку з середовищем, що їх оточує.

Практичним аспектом геохімії є пошукова геохімія, а геохімії вод – гідрогеохімічні пошуки родовищ корисних копалин. При цьому слід зазначити, що гідрогеохімічні методи пошуків починають застосовувати спочатку на золото, а потім і на інші елементи. А. Левінсон зазначає, що сучасні методи пошукової геохімії вперше стали застосовуватися в СРСР на початку 30-х років XX століття і незабаром після цього у Скандинавських країнах, зокрема у Швеції. Пошукова геохімія застосовується з кінця 40-х років і пов'язана з іменами Хокса, Хаффа, Уорлі, Лейкіна, Ловерінга, Кеннона, Блума, у Великобританії - з середини 50-х років під керівництвом професора Дж. Уебба, у Франції також з середини 50-х.

Про значні можливості ведення пошуків родовищ корисних копалин з допомогою гідрогеологічних методів говорить у статті 1947 р. А.І. Овчинників. А.А. Сауков в монографії «Геохімія» (1951) вказує, що гідрогеохімічний метод поки що мало використовується при пошуках РКК, але має зайняти серйозне місце у пошуковій справі. У підручнику Г.М. Кам'янського, І.П. Климентьєва та А.М. Овчиннікова (1953) є розділ, присвячений гідрогеологічним критеріям. В.І. Смирнов (1953) також пише про можливості застосування цих методів у пошуках РКК. Є низка публікацій інших праць, присвячених хімізму рудничних вод. У 40-ті роки В.А. Сулін почав освоювати гідрогеохімічні методи для пошуків нафтових родовищ. А.М. Овчиннікова в 1947 р., А.М. Токаєвим та А.В. Щербаковим у 1956 р. було закладено наукові засади гідрогеохімічних методів пошуків родовищ радіоактивних руд.

Практична доцільність використання гідрогеохімічного методу та його геологічна ефективність були вперше доведені радянськими гідрогеологами Н.К. Ігнатовичем, О.М. Токаєвим, А.В. Щербаковим, С.С. Смирновим та інших. з прикладу уранових родовищ. Подальша розробка гідрогеохімічного методу стосовно інших типів рудних родовищ виконувалася А.А. Бродським,

П.А. Удодовим, В.І. Красніковим, Є.Г. Біляковою, С.П. Албулом, Н.І. Долуханової, Г. А. Голевої, С.Р. Крайновим, Г.Б. Свешніковим, Ю.Ю. Бугельським, В.А. Кірюхіним та ін.

Склалася гідрогеохімічна школа і в Україні. Засновником її слід вважати О. Бабинця, який у монографії «Подземные воды Юго-Запада Русской платформы» (1961) узагальнив результати попередніх досліджень з геохімії підземних вод на території тодішньої УРСР і на їх основі зробив важливі теоретичні висновки, зокрема про генезис вод глибоких горизонтів, джерела надходження в них різних мікроелементів і газів, а також запропонував схеми формування гідрогеохімічної зональності в різних гідрогеологічних структурах. Дуже цікавими є розробки відомого ядерного фізика та гідро геохіміка І. Вовка, який довгий час працював (разом із О. Бабинцем) в ІГН АН України. У колі його наукових інтересів були гідрогеохімічні пошуки, генезис розсолів, проблеми гідрогеохімічної зональності в геологічних структурах та ін.. Але найбільш визначним результатом досліджень вченого була розробка й обґрунтування нового наукового напрямку в геохімії підземних вод – радіогідрогеохімії (1975). Після трагедії на ЧАЕС саме цей напрямок набув великої актуальності.

Вивченню процесів тепломасопереносу в підземній гідросфері багато років присвятив і відомий український вчений В. Лялько (ІГН). Його роботи широко відомі як у нашій державі, так і за кордоном.

Окрім того науково-практичною гідрогеохімією в Україні займалися Є. Пономарьов (пошукова гідрогеохімія – ІМР), В. Суярко (пошукова гідрогеохімія, процеси формування геохімічних типів і зональності підземних вод, роль підземних вод у формуванні і руйнуванні родовищ корисних копалин, екологічна гідрогеохімія (ВГО «Донбасгеологія», ІМР, ІГМР НАН України, ХНУ імені В.Н. Каразіна), Е. Жовінський та І. Кураєва (пошуково-екологічна та експериментальна гідрогеохімія – ІГМР НАН), В. Колодій (нафтогазова та екологічна гідрогеохімія – ІГГГК НАН), Г. Рудько (загальна та екологічна гідрогеохімія – КНУТШ) та інші дослідники із наукових і виробничих організацій та навчальних закладів.

Серед західних дослідників геохімії підземних вод особливо слід згадати Р. Гаррелса (США) який обґрунтував застосування термодинаміки в

гідрогеохімічних розрахунках. Дослідженню різних гідрогеохімічних процесів присвячено роботи Дж. Дривера, Г. Хельгесона, Т. Пачеса, А. Трасделла, Д. Уайта (США), Я. Врби (Чехія), К. Кімури, Й. Пакаями, Й. Усумази (Японія) та багатьох інших вчених із різних країн світу.

На сучасному етапі завдяки науковим досягненням у розвитку теорії геологічної еволюції системи вода-порода і вчення про формування геохімічних типів вод, впровадженню в практику геохімічних робіт високочутливих методів багатокомпонентного аналізу вод і комп'ютерних програм створилися сприятливі можливості для підвищення ефективності гідрогеохімічних пошуків.

Після цього відступу в історію розвитку методик визначення мікрокомпонентів відзначимо, що одностороннє захоплення вивченням лише мікрокомпонентного складу, найчастіше з метою економії засобів та часу, з обмеженим вивченням загального хімічного складу вод призводить до втрати інформації про умови формування хімічного складу вод.

Це стосується, перш за все, необхідності дослідження факторів, етапів і процесів, що визначають хімічний склад вод. Ніхто ніколи не заперечував необхідність вивчення загального хімічного складу, але досі не розглядалося це з позиції кількісної оцінки масштабів взаємодії води з гірськими породами та рудами.

Геохімічні класифікації хімічних елементів

В.С. Самаріна в книзі «Гідрогеохімія» зазначає, що відомо 92 природно існуючі елементи, що володіють 286 стабільними і довгоживучими ізотопами, проте поширеність різних елементів дуже неоднакова.

Для кількісного позначення величин поширеності хімічних елементів є «кларк». Термін «кларк» було запропоновано А.Ферсманом 1923 р. і названо на честь американського вченого Кларка, який багато років присвятив накопиченню фактів та розробці методики підрахунку середніх вмістів хімічних елементів у різних об'єктах навколишнього середовища. В 1889 р. він склав першу таблицю, в якій відбив середній ваговий вміст ряду елементів у земній корі. За визначенням А.Ферсмана кларк є середнім

вмістом будь-якого елемента в даній природній системі, виражається кларк у вагових і об'ємних відсотках. У міру накопичення нових даних та розробки нових методів підрахунку цифри кларків уточнювалися.

Геохімічна класифікація будується на основі періодичного закону Д.І. Менделєєва, загальних хімічних властивостях елементів-аналогів, на вивченні міграційних закономірностей окремих елементів або груп елементів, споріднених між собою через міграційні властивості й схожу поведінку в природних геопроцесах. Найбільш поширеними є класифікації В.І. Вернадського, В.М. Гольдшмідта, О.І. Перельмана. Відомі класифікації О.М. Заварицького, Г.С. Вашингтона, Л.С. Берга, які, однак, мають занадто загальний або поодинокий характер.

Класифікація В.І. Вернадського (1922) є першою геохімічною розробкою, в яку покладений принцип геохімічної історії хімічних елементів, їх появи і перетворень в земній корі, внаслідок певної реакційної здатності, участь в біосферних процесах міграції та колообігу, проява радіоактивності, перевага в утворенні покладів або розсіяний стан.

Інертні гази за звичайних умов не утворюють сполук з атомами ін. елементів, тільки для деяких (Хе, Кг) одержані сполуки в особливих умовах реакцій, але в природі вони не існують. Інертність не дозволяє їм брати участь в природних перетвореннях, тому їх роль в природних процесах незначна.

Благородні метали – це рідкісні і тому дуже цінні елементи, що утворюються в умовах високого тиску в глибинних магматичних процесах. Їх роль в природних процесах теж є незначною.

Циклічні елементи – найбільш численна група металів і неметалів, що також має перевагу й за масою. Кожен елемент цієї групи через свої своєрідні властивості бере участь у природних процесах, утворюючи певні сполуки, які в результаті каскаду перетворень і кінцевої деструкції знову повертають вихідний елемент, який стає активним учасником циклічного безперервного біосферного процесу. Саме ці елементи є цеглинками мінералів, гірських

порід, живої речовини, у вигляді йонів і колоїдних частинок містяться у природних водах.

Циклічні процеси дозволяють удержувати елементи в зоні біосфери через міграційний рух в її компонентах. Але оборотність циклів є неповною: частина елементів у виді газів зникає у космічному просторі, ін. осідають як осади, породи, мули, тимчасові організми. З часом вони знову залучаються до циклу.

Таблиця 2.3. Геохімічна класифікація В.І. Вернадського

№ Групи	Назва групи елементів	Хімічні елементи групи	Масова частка еле- ментів групи щодо маси земної кори, %
I	Інертні гази	He, Ne, Ar, Kr, Xe	$5 \cdot 10^{-4}$
II	Благородні метали	Ru, Rh, Pd, Ir, Os, Au, Pt	$5 \cdot 10^{-6}$
III	Циклічні елементи	H, B, C, N, O, F, Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Sr, Mo, Ag, Cd, Ba, Be, Cr, Zr, Sn, Sb, Te, Hf, W, Re, Hg, Tl, Pb, Bi	99,8
IV	Розсіяні елементи	Li, Sc, Ga, Br, Rb, Y, Nb, In, I, Cs, Ta	$5 \cdot 10^{-2}$
V	Рідкісноземельні елементи	La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yt, Lu	$5 \cdot 10^{-3}$
VI	Радіоактивні елементи	Po, Rn, Ra, Ac, Th, Pa, U	$5 \cdot 10^{-2}$

Розсіяні елементи. Спостерігається панування елементів, що не утворюють хімічних сполук. Їхні маси, що утягуються у колообіг залежать від територій, де цей процес відбувається та деяких параметрів, напр., для тропічних лісів

від сезонного або постійного зволоження і т. д. Рівні цих елементів у ґрунтоутворювальних субстратах також неоднакові, що відбивається на вмісті розсіяних елементів в рослинах, причому просліджуються зміни концентрацій за видовою ознакою: вміст Nb (18 мкг/г) у деревах в 3,5 рази нижче, ніж у травах (58 мкг/г).

Тільки деякі елементи беруть участь в утворенні самостійних мінеральних сполук, за більшістю – в процесах на великих глибинах. Галогени утворюють сполуки в гіпергенних процесах.

У будь-якому випадку зберігається висока специфічність елементів: у досліджах жодний хімічний елемент не зміг замінити Ga в спороутворенні грибів.

Рідкісноземельні елементи не мають незалежної специфічності, беруть участь у міграційному русі разом з розсіяними. Незначна роль у життєдіяльності організмів.

Радіоактивні елементи беруть участь у складних міграційних процесах, оскільки в природі відбувається їх постійний розпад і утворення нових елементів. Для живої речовини при перевищенні ГДК є небезпечними.

Класифікація В.М. Гольдшмідта (1924) будується на принципі здатності елементів формувати природні асоціації. Для того часу це був науковий прорив, адже класифікація, спираючись на хімічні властивості елементів, інтуїтивно розподіляла елементи за будовою їх електронних оболонок атомів. Формат електронних орбіталей, відповідних за хімічні властивості та спорідненість елементів, у ті часи був у зачатковому стані.

Таблиця 2.4. Класифікація В.М. Гольдшмідта

Назва групи	Елементи групи	Находження в біосфері	Хімічні властивості та спорідненість
1	2	3	4
Літофіли (всього 54 елемента)	Si, Ti, O, S, Al, Li, Na, K, Rb, C, F, Cs, Be, Mg, Ca, I, Sr, Ba, B, Y, P, Cl, Ti, Zr, Hf, Th, U, Nb, Ta, W, V, Cr, Br, Mn, Sc, Fe, At, Fr, Pa, Ra та ін..	Мінерали, утворені оксидами, гідроксидами, солями оксигеновмісних кислот. Складають до 95 % кам'янистої оболонки планети 120 км углиб.	Відрізняються спорідненістю до Оксигену, мають парамагнітні властивості,
Атмофіли	H, N, C, O, Cl, He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn	Крім водню, який в природі існує в молекулярному виді або у складі водяної пари, всі ін. атмофіли існують в атомарному стані. Крім Rn, містяться в атмосфері Землі. Джерело Rn – надра.	Мають діамагнітні властивості. Агрегатний стан – газ. Крім відновника H ₂ , всі є інертними, не утворюють природних сполук. Rn є радіоактивним газом.

Продовження табл. 2.4			
1	2	3	4
Сідерофіли	Fe, Ni, Co, P, C, Ru, Re, Ir Rh, Pd, Os, Pt, Au, Mo, Tc	Є складовими сидеросфери – ядра Землі.	Спорідненість до C, As, P, Sb. Породи мають велику густину; феро- та парамагнітні.
Халькофіли	S, Se, Te, As, Sb, Sn, Pb, Bi, Cu, Ag, Zn, Cd, Hg, In, Tl, Ga, Ge, Te, Au, Po, Pd	Складові халькосфери планети (на глиб. до 1200 км). Елементи схильні до утворення оксидів і сульфідів.	Споріднені до Сульфуру, Селену, Телуру. Діамагнітні властивості, які зростають зі збільшенням протонного числа елемента вниз по групі ПС.
Біофіли	У значній мірі: C, J, H, O, N, P, S, Cl, У меншій мірі: B, Ca, Mg, K, Na, V, Mn, Fe, Cu	Є складовими живої речовини, її білків, ліпідів, вуглеводів, ДНК, РНК, а також ін. органічних речовин.	Ліофільні елементи – активні учасники хемо- та фотосинтезу. Реакції є ферментними біохімічними, їх. продукти запасують енергію та передають її за ланцюгами живлення.

Геохімічну класифікацію елементів О.І. Перельман (1989) побудував за особливостями їх міграції в ландшафтах. Її засновано на міграційних формах йонів (катіонів або аніонів), контрастності та інтенсивності міграції хімічних елементів, здатності накопичуватися на геохімічних бар'єрах.

За Перельманом найбільше таксономічне значення мають т. зв. **типоморфні елементи** – такі, що мають високі кларки, значно мігрують та акумулюються. Навіть один і той же поширений елемент у залежності від умов міграції має різне таксономічне значення, напр., Сульфур є типоморфним елементом в аридних ландшафтах, але в тайзі не є таким. Оцінено мігруючу здатність елемента в ґрунтах щодо окисно-відновних умов середовища, рН, наявності та властивостей органічної речовини, мінерального складу, ємності поглинання.

Елементи поділено на *повітряні* та *водні* мігранти.

Повітряні – здатні мігрувати у 2-х станах – газуватому та водних розчинах, їх поділяють на активні (О, Н, С, N, І) та пасивні (інертні гази).

Водні – переважно мігрують у розчинах, а в стані газу є дуже слабкими мігрантами.

Класифікація хімічних елементів за їхнім вмістом в живій речовині за кількісним і фізіологічним критерієм є найоптимальнішою класифікацією елементів щодо їх функціональності та потреби організмів

До макроелементів відносяться елементи органічних і неорганічних субстратів живої речовини; ці елементи необхідні організмам постійно й у досить

великих кількостях для існування, росту, розвитку, розмноження. Їх вміст становить від 0,001% до 60% маси тіла організму. Макроелементи концентруються

звичайно в одному типові тканин, напр., Са у кістках, Fe у крові. Вони складають основний матеріал життєво важливих тканин забезпечують властивості організму, здатні піддержувати рівень рН, межі кислотно-основної рівноваги, осмотичний тиск і зберігають стійкість колоїдних систем в організмі. Макроелементи входять до складу органічних сполук (білків, вуглеводів, ліпідів).

Таблиця 2.5. Класифікація та середній вміст елементів у живій речовині

Макроелементи $n \cdot 10^{-2} - n \cdot 10$, %	Мікроелементи $n \cdot 10^{-5} - n \cdot 10^{-3}$, %	Ультрамікроелементи $< n \cdot 10^{-6}$, %
O (70), C (18), H (10,5), N(0,3), Ca (0,5), K (0,3), Si (0,2), Na (0,2), P (0,07), S (0,05), Mg (0,04), Cl(0,02), Fe (0,01)	Mn ($9,6 \cdot 10^{-3}$), Al ($5 \cdot 10^{-3}$), Zn ($2 \cdot 10^{-3}$), Sr ($1,6 \cdot 10^{-3}$), Ti ($1,3 \cdot 10^{-3}$), B ($1 \cdot 10^{-3}$), Ba ($9 \cdot 10^{-4}$), Cu ($3,2 \cdot 10^{-4}$), Zr ($3 \cdot 10^{-4}$), Rb ($2 \cdot 10^{-4}$), Br ($1,6 \cdot 10^{-4}$), F ($1,4 \cdot 10^{-4}$), Pb ($1 \cdot 10^{-4}$), Ni ($8 \cdot 10^{-5}$), Cr ($7 \cdot 10^{-5}$), V ($6 \cdot 10^{-5}$), Li ($6 \cdot 10^{-5}$), Co ($4 \cdot 10^{-5}$), La ($3 \cdot 10^{-5}$), Y ($3 \cdot 10^{-5}$), Mo ($2 \cdot 10^{-5}$), I ($1,2 \cdot 10^{-5}$), Sn ($1 \cdot 10^{-5}$)	As ($6 \cdot 10^{-6}$), Cs ($6 \cdot 10^{-6}$), Be ($4 \cdot 10^{-6}$), Ga ($2 \cdot 10^{-6}$), Se ($2 \cdot 10^{-6}$), W ($1 \cdot 10^{-6}$), Ag ($1,2 \cdot 10^{-6}$), U ($8 \cdot 10^{-7}$), Hg ($5 \cdot 10^{-7}$), Ge ($1 \cdot 10^{-7}$), Bi ($1 \cdot 10^{-7}$), Sb ($2 \cdot 10^{-7}$), Cd ($2 \cdot 10^{-7}$), Th ($1 \cdot 10^{-7}$), Au (10^{-8}), Ra ($n \cdot 10^{-12}$), Ru ($1 \cdot 10^{-12}$)
Виявлено в живій речовині, але кларки не визначено	He, Ne, Ar, Kr, Xe, Sc, Nb, Rh, Pd, In, Ta, Te, Tl,	
Не виявлено з вірогідністю	Rn, Hf, Re, Os, Ir, Po, Ac, Tc, At, Fr	

Мікроелементи – зазвичай є компонентами гормонів, ферментів і ін. життєво важливих сполук. Їх відсутність або нестача негативно позначається на життєдіяльності організму аж до його загибелі. Організму вони потрібні в значно менших кількостях, а вміст у живій речовині змінюється в межах 10^{-5} - 10^{-3} %.

Особливість *мікроелементів* є у нерівномірному розподілі між тканинами, звичайно вони зосереджуються в певному виді тканин або органів, напр., барій має спорідненість до сітківки ока, йод концентрується у щитоподібній залозі,

сполуки Zn акумулюється у підшлунковій залозі, а молібдену – у нирках. Мікроелементи відрізняються від макроелементів тим, що входять до складу неорганічних і органічних сполук організму, напр., складових гормонів (йод у складі тироксину і трийодотироніну) або комплексоутворювачів у складі природних комплексонів: Mg у порфіриновому ядрі хлорофілу, Co – у

кориновому ядрі вітаміну B_{12} . Оцінюючи їх вплив на життєдіяльність організму, акад. К.Б. Яцимирський назвав мікроелементи-комплексоутворювачі «організаторами життя».

Вміст ультрамікроелементів має порядок 10^{-6} маси тіла організму. Їхню фізіологічну роль в організмах ще повністю не з'ясовано. Ультрамікроелементи поки залишаються загадкою як за їх роллю в життєдіяльності організму, так і за

їх впливом на еволюцію біосфери.

Принципова різниця для макро- і мікроелементів у тому, що навіть порівняно великі відхилення від норми вмісту макроелементів в організмах не є загрозою для їх життя, натомість як незначні надлишки або нестачі мікроелементів викликають серйозні патології, аліментарні або ендемічні захворювання. Напр., зниження Zn в крові – наслідок інфаркту міокарда, надлишок йоду в організмі призводить до базедової хвороби зменшення Li в крові – показник гіпертонії.

Класифікація О.М. Заварицького заснована на таблиці Д.І. Менделєєва; у ній виділено 10 блоків, що поєднують елементи геохімічно особливо близькі :

- 1) благородні гази (від He до Rn);
- 2) елементи гірських порід (Na, Mg, Al, Si, K, Ca та ін.);
- 3) елементи магматичних еманцій (B, F, P, Cl, S та ін.);
- 4) елементи групи заліза (Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni);
- 5) рідкісні елементи (Sc, рідкісноземельні, Nd, Ta та ін.);
- 6) радіоактивні елементи (Ra, Th, U та ін.);
- 7) елементи металеві рудні (Cu, Zn, Sn, Hg, Ag, Au та ін.);
- 8) елементи металоїдні та металогенні (As, Sb, Bi та ін.);
- 9) елементи групи платини;
- 10) важкі галоїди (Br, I).

При аналізі поширеності хімічних елементів у водах особливий інтерес представляє класифікація хімічних елементів за їхнім ймовірним станом у підземних водах, запропонована С.Р. Крайновим .

Під час розробки класифікації враховувалися фізико-хімічні параметри елементів: валентний стан W , радіус іона R_i , іонний потенціал W/R_i , електронегативність $\kappa_{Дж/моль}$.

Електронегативність елементів є енергією тяжіння атомів валентних електронів при з'єднанні його з іншими атомами і залежить від валентності, що проявляється даним атомом у з'єднанні, а також від будови електронної оболонки атома і її завершеності.

Іонний зв'язок спостерігається при взаємодії атомів, коли один із них перетягує від іншого електрон: один стає аніоном, інший – катіоном. Між різнозарядженими іонами встановлюється електростатичний зв'язок. При цьому витрачається енергія, яка називається потенціалом іонізації та вимірюється в електрон-вольтах.

Ковалентний зв'язок виникає між атомами і супроводжується утворенням іонів (віддачею чи придбанням електронів). Електрони (холости) спаровуються і перебувають у полі й того, й іншого атома.

На основі класифікацій В.М. Гольдшміда, О.М. Заварицького, С.Р. Крайнова можлива наступна систематизація хімічних елементів стосовно цілей гідрогеохімічних пошуків та екологічних досліджень. Виділені групи хімічних елементів, близькі за своїми фізико-хімічними властивостями, в умовах мінливого геохімічного середовища характеризуватимуться ідентичністю поведінки, формуючи певну зональність гідрогеохімічного поля та виконуючи ті чи інші функції гідрогеохімічних критеріїв рудоносності.

У геологічній практиці використовуються також такі терміни: рудні елементи:

чорні метали (Fe, Cr, Mn, Ti);

кольорові метали (Cu, Pb, Zn, Ni, Co, Al, Mg);

рідкісні метали (Sn, W, Mo, Bi, Sb, Hg, Ta, Nb, Be та ін);

дорогоцінні метали (Ag, Au, Pt і платиноїди);

рідкісні та розсіяні елементи (Cd, In, Re, Hf, Ga, Ge, Tl та ін);

радіоактивні елементи (U, Ra, Th та їх еманації);

важкі метали(Pb, Zn, Cu, Hg);

рідкісні луги(Li, Pb, Cs).

Таблиця 2.1

*Розподіл хімічних елементів у земній корі за декадами
Вернадського (з доповненнями А.Е.Ферсмана)*

Декада	Вагові %	Елементы
I	> 10	O, Si
II	1–10	Al, Fe, Ca, Na, K, Mg, H
III	10^{-1} – 10^0	Ti, C, Cl, P, S, Mn
IV	10^{-2} – 10^{-1}	F, Ba, N, Sr, Cr, V, Zn, Ni, Cu
V	10^{-3} – 10^{-2}	Pb, Sn, W, B, Li, Zr, Ce, Co, Th, Nb, Mo, Br, Cs
VI	10^{-4} – 10^{-3}	Be, U, Yb, Dy, Gd, Sm, Er, La, Sc, As, Cd, Pr, Hf, Ar, Ge, Lu, Ho, Tb, I, Ga
VII	10^{-5} – 10^{-4}	Se, Sb, Ta, Pt, Eu, In, Ag, Bi, Tl
VIII	10^{-6} – 10^{-5}	Pd, Rn, Os, Po, Hg, Rh, Ir, Te, He
IX	10^{-7} – 10^{-6}	Au, Re, Tc
X	10^{-8} – 10^{-7}	Kr
XI	10^{-9} – 10^{-8}	Xe
XII	10^{-10} – 10^{-9}	Ra
XIII	10^{-11} – 10^{-10}	Pa

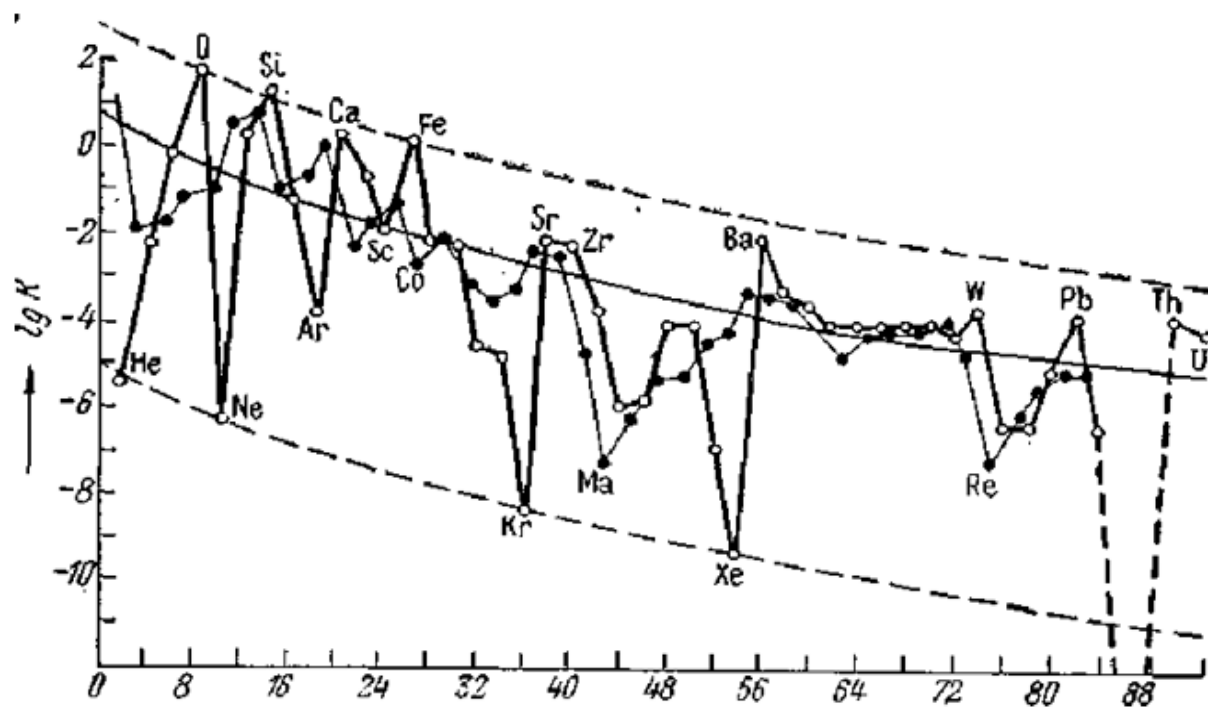


Рис. 2.2. Логарифми атомних кларків елементів земної кори

Лекція № 2. Поширеність хімічних елементів у гідросфері.

У водах рудних родовищ кількісними методами фіксується понад 40 мікрокомпонентів, що входять до складу рудо- та породоутворюючих мінералів. Рівень вмісту та асоціації цих елементів різноманітні та залежать від умов формування хімічного складу вод та фізико-хімічних властивостей елементів. При характеристиці розподілу хімічних елементів у водах зони гіпергенезу зазвичай проводиться їхнє порівняння з іншими типами вод і водами океану, оскільки склад останніх є досить стійкою геохімічною константою нашої планети. При такому підході можна судити про можливість концентрування елементів у водах рудних родовищ по відношенню до вод зони гіпергенезу та вод океану.

Дані, що характеризують поширення елементів у водах світового океану, а також про концентрацію провідних іонів залежно від солоності та форми знаходження наводяться у «Короткому довіднику з геохімії» (1977). Тут середній хімічний елементарний склад води океанів наведено за А.П. Виноградову (1967). Пізніше стали нам відомі дані Р. Хорна (1972) – після перекладу монографії «Морська хімія» про середні вмісти елементів в океанічній воді. Для зони гіпергенезу найповніші дані про вміст елементів у водах наведені С.Л. Шварцевим (1978) на основі узагальнення матеріалів та порівняльного аналізу складу підземних, річкових та морських вод (табл. 3.1).

Таблиця 3.1

Середній хімічний склад природних вод

Компонент и	Одиниц і виміру	Підземн і води зони гіпергенезу	Води зони вилуговуванн я	Річков і води	Морськ а вода	Коефіцієн т концентрації у морських водах щодо підземних
pH	-	6,90	6,75	-	8,2	-

HCO ₃ ⁻	мг/л	187	146	58,4	488	2,6
SO ₄ ²⁻	"	76,7	12,4	11,2	2712	35,3
Cl ⁻	"	59,7	10,1	7,8	19400	325
NO ₃ ⁻	"	2,40	1,56	1,0	-	-
F ⁻	"	0,48	0,23	0,10	1,3	2,7
NO ₂ ⁻	"	0,19	0,10	-	-	-
Na ⁺	"	67,6	13,8	6,3	10800	160
Ca ²⁺	"	39,2	27,4	15	411	10,5

Порівняльний аналіз розподілу хімічних елементів у річкових, підземних водах, з водами океану та морськими дозволив С.Л. Шварцеву визначити, що підземна складова їх є найбільш високомінералізованою: підземні води більш ніж у 3,5 рази збагачені щодо річкових та в 2 рази – щодо прісних вод земної кулі, що становлять суму підземних, річкових та озерних. Мінералізація вод земної кулі практично збігається з мінералізацією підземних вод зони вилуговування. При цьому підземні води вилуговування майже вдвічі більш мінералізовані порівняно з річковими. Підземні води також збагачені більшістю мікрокомпонентів. Багато хімічних елементів у підземних водах концентруються більш активно як щодо річкових, а й морських вод, хоча сума солей в останніх у 80 разів вище, ніж у підземних водах.

Найбільш активно концентруються в океані елементи, що дуже рухливі в умовах зони гіпергенезу: Cl, Br, Na, B, Mg, Sr, S, Li. Виняток становлять K та Rb, рухливість яких у зоні гіпергенезу не є високою.

У свою чергу, в підземних водах щодо океану найбільша ступінь концентрування характерна для елементів гідролізатів, малорухливих в умовах зони гіпергенезу, що, можливо, пояснюється тим, що вони (води земної кулі) є більш кислими і містять найбільш високі концентрації органічної речовини, що сприяє утворенню комплексних сполук з малорухливими компонентами (Th, Be, Li, La, Al, Sc, Fe, Mn, W, Y, Pb, Nb, Zr, Ga, C_{орг}, Ge, Cr, Ra, Ti, Se).

Порівняння особливостей складу підземних вод із складом літосфери (і біосфери) показує, що вміст хімічних елементів у водах щодо гірських порід та живої речовини є на кілька математичних порядків нижчими (табл. 3.2). Крім кисню, який становить основу всього речовини земної кори, лише Cl, Na, Mg, S і N за величиною концентрації в морських водах можна порівняти або навіть перевищують їх концентрації в гірських породах (хлор) і живій речовині (Cl, Na, Mg, Br).

У підземних водах концентруються ті елементи, які не схильні до утворення стійких кристалічних решіток у термодинамічних умовах верхньої частини земної кори. До них відносяться елементи, що мають або великий іонний радіус (Cl, Br, K та ін.), або, навпаки, малий (S, C, N та ін), але здатні до утворення складних кисневих сполук з великим радіусом (SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , NO_3^- та ін.) У цьому складається одне з від гірських порід. Це з фізико-хімічними параметрами елементів. Серед елементів, які утворюють у підземних і морських водах найбільш високі концентрації, переважають або літофільні, що мають 8-електронну будову атомної оболонки (Na, Mg, Cl, K, Ca, Sr, Ba), або халькофільні, що мають 8- та 18-електронну будову атомної оболонки (S, Br, I).

У той же час елементи з типом електронної оболонки, що добудовується, а також інертні гази характеризуються найнижчими серед інших елементів концентраціями. Таким чином, можна припустити, що розподіл хімічних елементів у підземних водах має відмінний характер від їхнього розподілу в літосфері в цілому.

При аналізі поширеності хімічних елементів у підземних водах з погляду їх концентрування, рудних родовищ В.3. Рубейкіним окремо аналізується поширеність хімічних елементів за їх максимальним вмістом у кислих ($\text{pH} < 6,5$) та лужних водах ($\text{pH} > 7,5$). Максимальні вмісту мікрокомпонентів використані при аналізі ступеня концентрування, тому що

ці величини відповідають найбільш сприятливим умовам накопичення мікрокомпонентів у природних водах.

За даними деяких науковців найбільшою здатністю до концентрування в кислих водах рудних родовищ характеризуються 18-електронні елементи-комплексоутворювачі (Сі, Zn, РЬ, Ag та ін), найменшою - катіоногенні та аніоногенні елементи. Лужні води сприятливі для накопичення простих аніонів та катіонів, а також комплексоутворювачів з фтором (8-електронна зовнішня оболонка) (Li, Rb, F, As, B, Si, Al та ін.).

Цінну геохімічну інформацію несуть коефіцієнти, що виражають відношення вмісту елементів у цій геохімічній системі до середнього складу літосфери.

Біофільність(або коефіцієнт біофільності) (Б) - відношення кларка елемента в живій речовині до його кларка в літосфері:

де B_x – середній вміст елемента X у живій речовині (кларки живої речовини, %); n_x – кларк елемента X літосфери, %.

Найбільшою біофільністю володіють повітряні мігранти С (7800), N (160), Н (70) та ін. S, Р, В, Вг, J. Менш біофільні типові елементи літосфери – катіони (Са, Мд, № і т. д.), найменше – малорухливі елементи з високими кларками – Fe, Al, Si, Tl та ін. (рис. 3.1). **Таласофільність**(Т) - це відношення вмісту елемента в морській воді до кларку літосфери:

$$T_x = \frac{m_x}{n}, \quad (2)$$

де m_x – вміст елемента x у морській воді.

Таласофільність хімічних елементів коливається в десятки мільйонів разів від таласофільного елемента - Cl (111) до найменш таласофільного Fe (106) (табл. 3.3). Елементи з високою таласофільністю надовго затримуються в океані, з малою - швидко покидають.

Ряд таласофільності хімічних елементів

10^2	10^1	10^0	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}
Cl	H, Br	O, S	Na, B, I	C, Se, Mg, Sr, K, Ca	As, N, Li, F, Rb, U, Sn	Au, Mo, Zn, Cs, Cu, Hg, Pb	Ba, P, Ni, Co, Th, Ga, La, Y	V, Mn, Ce, Sc, Si, Fe

Чинники таласофільності дуже різноманітні. Нерідко хімічно близькі елементи розрізняються за таласофільністю (калій та натрій, фтор та хлор, бром та йод, миш'як та фосфор тощо). Так, наприклад, висока біофільність знижує таласофільність калію, фосфору, йоду. Для барію, фтору та інших має значення здатність осідати на фізико-хімічних бар'єрах. Для багатьох елементів позначається вплив кларків та інших причин (рис. 3.2).

Малі величини коефіцієнта таласофільності T_x елементів визначають обмежене значення гідрохімічного методу для пошуків відповідних родовищ корисних копалин.

Технофільність(N) – це показник, що характеризує використання хімічних елементів у людському суспільстві. Як показник технофільності приймається відношення середнього щорічного видобутку елемента (в т) до кларку літосфери (рис. 3.3). Він швидко змінюється у часі у зв'язку із зростанням виробництва, розвитком техніки, прогресом науки. Чим більше N, тим сильніше елемент залучений до техногенної міграції. Наприклад, для вуглецю технофільність складає $n \cdot 10^{11}$ (вугілля, нафта), для натрію $1,3 \cdot 10^8$, для кобальту $5 \cdot 10^6$. Отже, порівняно з кларком вуглець використовується значно більшою мірою, ніж кобальт і натрій. Технофільність змінюється у сотні тисяч разів від $n \cdot 10^{11}$ до $n \cdot 10^5$ і залежить від багатьох причин.

Для оцінки інтенсивності водної міграції елементів використовується запропонований Б.Б. Полиновим спеціальний коефіцієнт - відношення вмісту

хімічного елемента в сухому залишку води до його вмісту в породах, з якими ця вода знаходиться в контактi,

$$K_x = \frac{m_x \cdot 100}{a \cdot n}, \quad (3)$$

де a – сума мінеральних речовин, розчинених у воді, мг/л, m_x – вміст даного елемента у воді, мг/л, n_x – вміст даного елемента у породі, %.

Використання K_x дозволяє порівнювати інтенсивність водної міграції елементів зі змістом у породах.

Фактично вміст елементів у підземних водах контролюються складом не первинних порід, а вторинною формується фазою, і тому при розрахунку коефіцієнта водної міграції необхідно в першу чергу враховувати саме цю обставину.

С.Л. Шварцевим запропоновано для оцінки інтенсивності міграції хімічних елементів у природних водах використовувати коефіцієнт геохімічної рухливості елементів, що є відношення вмісту елемента в розчині до його вмісту в продуктах, утворених в результаті руйнування водою первинних порід:

$$K_n = \frac{m_x \cdot 100}{a \cdot n}, \quad (4)$$

де a - сума мінеральних речовин, розчинених у воді, мг/л, m_x - вміст даного елемента у воді, мг/л, n - вміст даного елемента в продуктах хімічного вивітрювання або їх аналогах (грунтах, торфах, гідроксидах, що осаджуються, карбонатах) у %, K_n , як і K_x , - умовна величина частку його винесення розчином щодо зв'язується вторинними фазами.

Отже, щоб визначити рухливість будь-якого елемента в конкретних природних умовах, необхідно визначити, які породи хімічно руйнуються, які вторинні продукти утворюються, яка концентрація досліджуваного елемента останніх, а також в водних розчинах, що асоціюються з ними.

Лекція № 3. Основні аспекти рудовідкладення.

Головні закономірності розподілу рудної речовини при тріщинному рудовідкладенні

Тріщинне рудовідкладення зазвичай супроводжується гідротермальною зміною порід, що вміщують, і формуванням областей аномальних концентрацій рудних і рідкісних елементів (первинних ореолів розсіювання). З погляду пошуків сліпих рудних покладів показниками їх існування на глибині можуть бути розвинені вгору по повстанню рудного тіла гідротермально змінені породи (гідротермаліти) та первинні ореоли розсіювання.

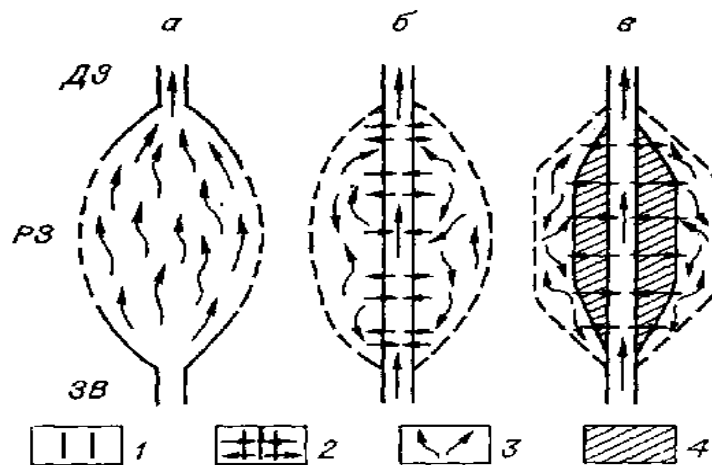


Рис. 4.1. Моделі динамічного осередку функціональної системи метасоматозу при локальному заміщенні та фільтраційному транзиті :
 1 – стабільний транзитний канал; 2 - стабільне ламінарне конвективне перенесення;
 3 - псевдотурбулентне перенесення в робочій зоні метасоматозу з «кінетичною флюїдопровідністю»; 4 – метасоматит зі стабільною пористістю.
 ЗВ – зона введення; ДЗ – дренажна зона; РЗ – робоча зона

Як видно із рис. 4.1, процесу тріщинного рудовідкладення найкраще відповідає третій тип моделі, коли «наскрізна транзитна зона представляє стійку тріщину, біля якої розвивається колотріщинний метасоматоз шляхом просування від неї фронту заміщення, що залишає після себе метасоматит зі стабільною пористістю».

У разі тріщинного рудовідкладення рудний поклад буде виникати в наскрізній транзитній зоні, поступово заповнюючи її. У зв'язку з таким механізмом рудовідкладення при пошуках сліпих рудних тіл вирішальну роль відіграють закономірності будови та складу метасоматитів, що супроводжують процес рудоутворення, а також структура та склад первинних ореолів, що виникають при цьому.

Розглядаючи процес рудоутворення в єдності трьох його частин (гідротермальна зміна порід, що вміщують, рудовідкладення і ореолоутворення), слід мати на увазі, що основні рудні компоненти в рудних тілах і ореолах за кількістю цілком співставні, а рудних елементів-домішок в ореолах значно більше. Велике значення має й та обставина, що обсяг ореольного простору та синрудної гідротермальної зміни порід у багато разів перевищує обсяг рудного покладу.

За підрахунками Л.М. Овчинникова, на Гайоком мідно-колчеданному родовищі «обсяг лише багатої частини ореолу в 360 разів перевищує обсяг рудних тіл». При цьому із загальної кількості основних рудних компонентів, осаджених при рудовідкладенні та ореолоутворенні, на частку рудних тіл припадає 53 % міді, 35 % цинку, 10 % свинцю та 1,6 % кобальту. Решта цих металів була розсіяна в ореольному просторі.

Для утворення рудних покладів і синхронних з ними гідротермальних змін вміщуючих порід, і ореолоутворення вирішальними факторами, очевидно, будуть:

а) склад рудоносного розчину, який визначається характером джерела гідротермальних розчинів, температурним рівнем його вскриття та еволюцією при русі до «робочої зони»;

б) розміри «робочої зони» метасоматичних перетворень, рудовідкладення та ореолоутворення, а також швидкість та тривалість циркуляції гідротермальних розчинів у ній.

Про склад гідротермальних розчинів на даний час немає одностайної думки. Деякі дослідники припускають «дивовижну стандартність рудоутворюючого розчину, сталість його аніонного складу та властивостей». Виходячи з цієї ж тези, стверджується «вражаюча однотипність геохімічних ореолів, що оточують рудні тіла та поклади». Однак більшість дослідників признає мінливість складу рудоносних розчинів залежно від характеру їхнього джерела, температурного рівня вскриття та еволюції на шляху до зони рудовідкладення.

Питання про джерела рудоносних розчинів ще далеке від свого остаточного рішення. Проте є справедливим припущення В.І. Смирнова про три основні типи джерел рудоносних розчинів: магматогенних, інтрателуричних, вадознотермальних.

Враховуючи їхню різну генетичну природу, справедливо припускати і суттєві відмінності їх вихідного складу. Однак, не розглядаючи особливостей складу інтрателуричних (мантійних?) та вадозно-термальних розчинів, можна

показати, що навіть у межах одного типу джерел (магматогенного) склад вихідних рудоносних розчинів значно змінюватиметься в залежності від складу інтрузій, їх розмірів та умов становлення. Мінливість складу вихідних рудоносних розчинів спостерігається навіть у межах близьких за складом та умовами формування інтрузій, що призводить до утворення різних за складом рудних покладів, різного характеру гідротермальних змін вміщуючих порід, і до різної структури та складу первинних ореолів.

Наприклад, у гіпобісальних інтрузіях рідкометальних плюмазитових лейкогранітів Східного Забайкалля залежно від відмінностей у рівні вмісту фтору утворюється або олов'яна, або вольфрамова мінералізація. Тут з інтрузіями, що містять 0,2-0,3% F, зазвичай пов'язане гідротермальне олов'яне оруденіння, у той час як при нижчому рівні вмісту (0,1-0,2% F) з інтрузіями того ж магматичного комплексу пов'язане гідротермальне вольфрамове оруденіння. При цьому у складі вихідних рудоносних розчинів, за умови вскриття їх осередків на одному температурному рівні (450-300 °C), головною відмінністю було співвідношення між фтором, з одного боку, і водою та хлором - з іншого. У складі розчинів, що генерували олов'яне оруденіння, вирішальна роль належала, ймовірно, комплексу типу $K_2[Sn(F,OH)_6]$, тоді як у складі вольфрамоносних розчинів домінували, мабуть, лужно-оксихлоридні комплекси вольфраму.

При аналізі вихідних гідротермальних розчинів необхідно мати на увазі, що за даними високотемпературні розчини (з температурами вище 200-250°C) повинні розглядатися як молекулярні розчини, в яких найважливішими агентами перенесення рудних елементів виступають лужно-галоїдні і лужно-оксигалоїдні сполуки. У високотемпературних умовах CO_2 є переважно в молекулярній формі, а не у вигляді гідрокарбонатного іона. Аналогічно основною формою знаходження сірки у високотемпературних еманаціях має бути молекула H_2S , а не гідросульфідний іон HS^- , що дає рухомі комплекси з рядом металів. Тому у високотемпературних

гідротермальних розчинах, відповідальних за утворення багатьох рудних родовищ (Sn, W, Mo, Be та ін), головними транспортними агентами цих металів повинні бути лужно-галогенні та лужно-оксигалогенні сполуки.

На заключних етапах кристалізації магматичних розплавів натрій може переходити у водно-сольову фазу тільки як NaCl, тоді як NaF утворює власну сольову фазу. На відміну від натрію, калій у водно-сольову фазу переходить у вигляді KCl, а й у вигляді KF. Це, очевидно, виявляється вирішальним чинником можливостей міграції олова в гідротермальних розчинах.

У гідротермальних розчинах, що відокремилися від інтрузії при температурах нижче 200-350 °C, лужно-галогенні сполуки вже не відіграють такої домінуючої ролі.

При охолодженні осередків рудних розчинів до таких низьких температурних рівнів багато комплексних лужно-галогенних сполук олова, вольфраму, берилію та ін. гідролізуються, і в гідротермальних розчинах, що відокремлюються, цих елементів вже майже не буде. У низькотемпературних гідротермах до галогенів додаються гідрокарбонатні та гідросульфідні аніонні угруповання. У зв'язку з ними зберігають свою міграційну здатність такі важливі рудні елементи, як мідь, мис'як, свинець, цинк, срібло, золото, сурма, ртуть та ін. Таким чином, цілком правомірно припустити, що спектр рудних елементів і аніонних компонентів в гідротермальних розчинах у міру зниження їх температури (і особливо на 200-250-градусній межі). Виходячи зі схеми Г.Л. Поспелова, в наскрізній транзитній зоні, над ділянкою інтенсивного (промислового) оруденіння, ніби продовжуючи процес рудовідкладення, утворюється первинний ореол рудного тіла. Цей шлейф рудного процесу відрізняється обмеженістю числа рудних елементів, що осаджуються, серед яких головну роль зазвичай грає елемент, що дав нижче промисловий поклад. У надрудній частині рівень концентрацій цього елемента знижується, виходячи за межі бортових концентрацій, що встановлюються на основі техніко-економічних розрахунків. Однак у надрудному первинному ореолі контрастність концентрацій цього елемента

залишається дуже високою. Поряд із цим рудним елементом у надрудній частині первинного ореолу рудного тіла зазвичай спостерігається відкладення ще 2-3 елементів, контрастність концентрацій яких також дуже велика, але рівень концентрацій не досягає промислових.

Наприклад, у жильних вольфрамових родовищах у надрудній частині спостерігаються висококонтрастні ореоли не тільки вольфраму, але також вісмуту, олова, цинку та срібла. У золоторудних родовищах малосульфідного типу найвищі контрастності концентрацій крім золота показують миш'як, ртуть і срібло, а родовищах сульфідно-касситеритового типу - олово, свинець, цинк і срібло.

Поруч із шлейфом процесу рудовідкладення, аномальні концентрації низки рудних і рідкісних елементів виникають у тій ділянці «робочої зони», де відбувається синрудна гідротермальна зміна вміщуючих порід. Однак за спектром елементів та контрастністю концентрацій ці ореольні ділянки значно відрізняються від ореолу рудного тіла. У цьому ореолі, крім рудних елементів, властивих ореолам рудних тіл, спостерігаються аномальні концентрації ряду рідкісних елементів, які захоплюються ізоморфно новоствореними мінералами гідротермалітів або сорбуються ними. Ділянки аномальних концентрацій рудних та рідкісних елементів у зонах гідротермалітів можуть бути об'єднані поняттям первинного ореолу рудного поля. До рідкісних елементів ореолів рудних полів відносяться рідкісні луги (Li, Rb, Cs), що захоплюються ізоморфно або сорбуються в новоутворені карбонати, а також різні речовини (F, B, P та ін). У цьому контрастність концентрацій рудних елементів у ореолах рудних полів зазвичай значно нижче, ніж контрастність їх концентрацій в ореолах рудних тіл. Для групи елементів, що захоплюються мінералами гідротермалітів ізоморфно або шляхом сорбції, а також для аніоногенних компонентів, контрастність їх концентрацій в ореолах рудного поля зазвичай невелика і не перевищує 5-10 по відношенню до фону.

На жаль, до останнього часу щодо первинних ореолів рудних родовищ основна увага приділялася ореолам рудних тіл. Ореоли рудних полів і особливо рідкісні елементи гідротермалітів, як і самі гідротермаліти, вивчалися значно меншою мірою. Тим часом при пошуках сліпих рудних покладів ореоли рудних полів, у яких відомі аномальні концентрації всіх рудних і рідкісних елементів в надрудних товщах і мінералогіко-геохімічна характеристика синрудних метасоматитів, мають першорядне значення для пошуків полів рудних родовищ і дозволяють істотно збільшити площу. У межах рудних полів пошуки рудних тіл, зокрема і сліпих, повинні ґрунтуватися на пошуку ореолів рудних тіл. Аналізуючи рідкоелементний склад первинних ореолів рудних тіл, необхідно мати на увазі, що в процесі рудовідкладення, як і в процесі ореолоутворення, зазвичай бере участь обмежена кількість рудних елементів. Для рудних тіл цю обмеженість наголосив вже давно С.С. Смирнов, який вказував, що «у переважній більшості випадків при розвідці та експлуатації родовищ у глибину і простягання ми, зазвичай, залишаємося у межах однієї зони эммонсовского ряду» (1955).

У разі первинних ореолів рудних тіл висока контрастність концентрації зазвичай характерна для елементів, що утворюють рудний поклад, і тих рудних елементів, які за схемою Еммонса повинні були б утворити зону рудовідкладення, що наступала вгору по повстанню.

Відмінності в рідкоелементному спектрі і рівнях контрастності аномальних концентрацій елементів у первинних ореолах полів рудних родовищ і в ореолах рудних тіл відкривають можливості для аналізу даних геохімічного пошукового випробування і досить чіткого виділення в інтегральних ореолах, що спостерігаються, по складових, що відповідають ореолам. Використання з цією метою багатовимірної аналізу дозволяє застосовувати математичну обробку даних геохімічного пошукового випробування. Необхідність цього посилюється і тим, що до складу інтегральних ореолів часто входять не тільки ореоли рудних полів та рудних

тіл, але також еманаційні ореоли інтрузій та ореоли, пов'язані з утворенням високотемпературних рудних концентрацій пневматолітового етапу.

Найважливішими геохімічними завданнями досліджень щодо методології пошуків сліпих рудних покладів є:

- 1) встановлення морфології, складу та структури ореолів рудних полів та рудних тіл для різних за складом та генезисом рудних родовищ;
- 2) виявлення взаємозв'язку між величиною рудного інтервалу та вертикальним розмахом процесу ореолоутворення;
- 3) систематичне мінералого-геохімічне вивчення синрудних гідротермалітів.

Ряди зонального відкладення елементів

Відмінності у міграційної здатності (рухливості) хімічних елементів у процесах рудоутворення визначають існування зональних рядів їхнього відкладення. Для гідротермальних родовищ детальний опис закономірностей зональної зміни мінеральних асоціацій у напрямку падіння температури та глибини вперше дав 1924 р. В. Еммонс. Запропонований ним ряд зонального (знизу вгору) відкладення рудних елементів (Sn-W-As-Bi-Au₁-Cu-Zn-Pb-Ag-Au₂-Sb-Hg) неодноразово зазнавав критики, але в даний час не викликає сумнівів; усі наступні дані його лише доповнювали та уточнювали. Прикладами зональності екзогенного рудоутворення є відомі тріади Страхова, що характеризують умови гумідного (Al-Fe-Mn) та аридного (Cu-Pb-Zn) літогенезу, а також послідовна зміна уранової селенової мінералізації в родовищах зони пластового окислення. Геохімічну зональність рудних родовищ вивчали Н.П. Сафронов, А.Д. Каблуков та Г.І. Вертепов, Г.І. Россман, С.В. Григорян, А.П. Соловов, Е.М. Баранов, Є.М. Квятковський та багато інших.

А.А. Сауков вперше звернув увагу на важливе пошукове значення ртуті, яка завдяки своїм халькофільним властивостям та високій леткості формує надрудні первинні ореоли сульфідних родовищ різних металів. Розширюючи

уявлення про індикаторну роль легко рухомих елементів, Н.П. Сафронов вказав існування надрудних первинних ореолів галоїдних елементів (зокрема, йоду). Наступні дослідження В.З. Фурсова, Н.А. Озерова, М.А. Лаппа, Б.А. Судова, Н.М. Трофімова, А.І. Ричкова та інших підтвердили правильність цих уявлень.

Найбільш повно вертикальна зональність гідротермальних сульфідних родовищ висвітлена у роботах С.В. Григоряна та Л.М. Овчиннікова. В результаті порівняльного вивчення більше 300 родовищ різних рудних формацій авторами запропоновано узагальнюючий ряд вертикальної зональності відкладів елементів (снизу вгору): W_1 -Be-As₁- Sn₁-Au₁-U-Mo-Co-Ni-Bi-W₂-Au₂-Cu₁-Zn-Pb-Sn₂-Ag-Cd-Au₃-Cu₂- Hg, As₂, Sb-Ba. Індeksi 1, 2, 3 символи хімічних елементів означають, що в зональному ряду вони можуть займати різне положення залежно від мінеральних форм. Зокрема, As₁ відповідає знаходженню As у формі арсенопіриту, а As₂ - у вигляді більш низькотемпературного аурипігменту або бляклих руд, у яких вміст As може перевищувати 20%. Положення Sn₁ визначається відкладенням Sn у формі каситериту, а Sn₂ - більш низькотемпературного станніна і т. д. Узагальнений зональний ряд має статистичний характер, оскільки в кожному конкретному родовищі, залежно від його рудно-формаційної приналежності, спостерігаються ті чи інші інверсії без істотного порушення загальної послідовності. Наведений ряд можна доповнити згори такими легколетючими елементами, як Tl, J; певні місця в ньому можуть зайняти Th, TR, Sr, Li, F. З ореолів багатьох родовищ можливе винесення Fe з утворенням зон освітлення, і навіть елементів групи заліза: Ti, V, Cr, Sc та інших. («ореоли виносу»).

Геохімічна зональність поняття векторне, тому залежно від напрямку розглядаються три основні типи зональності (рис. 4.2). Осьова зональність проявляється у напрямку руху рудоносних розчинів і у разі крутопадаючих

рудонесних зон збігається з вертикальною. Поздовжня зональність відбиває зональну будову рудонесних зон з їхнього простягання, а поперечна - вхрест простягання. Для рудних тіл субгоризонтального залягання осьова та поздовжня зональності збігаються з горизонтальною, а поперечна – з вертикальною (у разі згідного розвитку ореолів).

Осьова зональність рудонесних зон найважливіша як у теоретичному, і у практичному відношенні. Щоб уникнути повторень осьова зональність у подальшому викладі називається просто «зональністю», а поздовжня та поперечна – відзначені спеціально. На особливу увагу заслуговує геохімічна зональність крутопадаючих рудних зон, має вирішальне значення в оцінці рівня ерозійного зрізу рудопроявів.

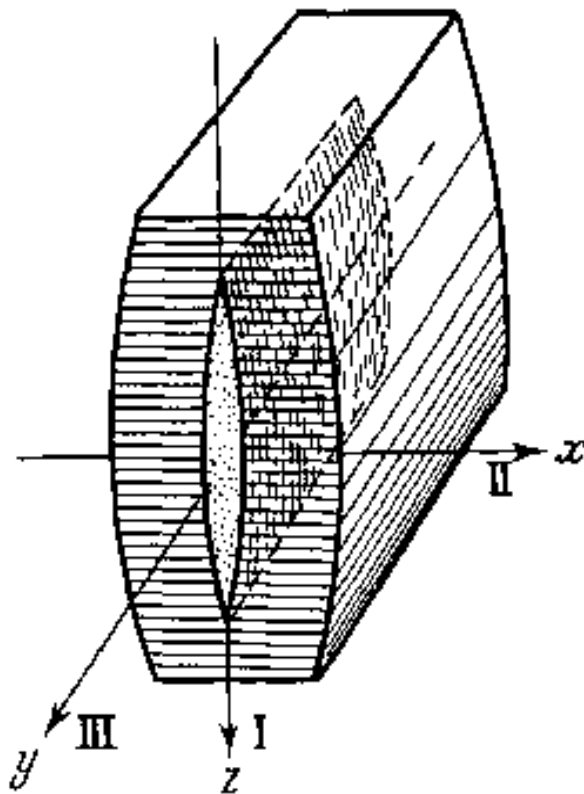


Рис. 4.2. Напрямок зональності рудних тіл

Для цієї мети є коефіцієнти геохімічної зональності, вибір яких проводиться на основі рядів зонального відкладення хімічних елементів. Найбільш важливі у практичному відношенні елементи - індикатори зональності оруденіння, максимально віддалені один від одного в рядах послідовності відкладення. Відношення середніх вмістів (чи

продуктивностей) подібних пар елементів характеризуються значним градієнтом по вертикалі, отже, високою надійністю їх практичного застосування.

У табл. 4.1 наведено ряди зонального відкладення елементів - індикаторів, у яких зліва направо відбувається зміна підрудних елементів надрудними. Наведені дані підтверджують ідентичність рядів зональності родовищ, близьких до складу рудних формацій. Це має велике практичне значення, що дозволяє застосовувати для інтерпретації геохімічних аномалій єдині показники зональності.

Привертає увагу «незвичайне» розташування Cu серед зональності стратиформних родовищ. Тут, на відміну інших родовищ, Cu займає вищі рівні - вище Pb і Ag. У рудах родовища Сумсар, наприклад, Cu переважно міститься в бляклих рудах. На родовищах, де Cu представлений халькопіритом, у ряді зонального відкладення елементів він розташовується значно лівіше (перед Zn).

Таблиця 4.1

Ряди осьової зональності елементів – індикаторів різних рудних родовищ

Тип родовищ	Ряди зонального відкладення основних елементів-індикаторів (знизу нагору)
Мідно-нікелеві	Co-Ni-Cu-Zn-Pb-(Ag, Ba) Co-Ni-Cu-(Ag, Mo)-B-Pb-(Tl, Sn, 2r)
Рідкометальні пегматити	W-Nb-Na-Sn-Cs-Rb-Li-As
Вольфрамові скарново-шеєлітові грейзенові кварц-гюбнеритові кварц-шеєлітові	W-Ba-Sn-(Bi, Mo)-/п-(Pb, Пекло) Be-Sn-Bi-W-(Zn, Pb, Ci) Bi-(Sn, Be)-Co-W-Zn (W, Mo, Bi)-Be-Sn-Ag
Оловорудні кварц-каситеритові сульфідно-каситеритові	(As, Be, W)-B-Sn-Cu-(Zn, Пекло, Pb) (w, Mo, As, 3)-/(п, Ci)-/(п, Пекло, Pb)
Мідноколчедані	Mo-Co-As1-Cu-Zn-Pb-Ad-As2-Ba
Поліметалічні скарнові житлові	Sr-(W, Mo)-Co-Bi-Cu-Zn-Pb-Ag-(Sb, As)-Ba-I W-As1-Sn-Co-Bi-Cu-Zn-Pb-Ag-As2-Ba-I

Золоторудні	(Be, W, Ai, As,, N1, C)-Ci-/п-(РЬ, Пекло, As ₂ , Sb) (C, W, B)-Bi-(Sn, Mo)-Ci-Ai-/п-РЬ-(Пекло, As, Sb) (W, B1, Sn)-Mo-(Cu, Zn)-РЬ-Au-Ag-(As, Sb)-Ba-Hg
високотемпературні	
середньотемпературні	
низькотемпературні	
Мідно-порфірові	(B, W, 3, Sn)-(Mo, Ci)-B1-Ai-(/п, Pb, Ag)-Sb-As-Ba-1
Мідні (житлові)	Ni-Co-Bi-Cu-(Sn, Пекло)-/п- РЬ-Ад-Ba-1
Уранові (настуран-сульфідної формалії)*	Mo-Ci-/п-РЬ-Пекло
Стратиформні свинцево-цинкові	Be-Ni-Co-/п-РЬ-Ag-Cu-As-Ba
Ртутні	(B1, Mo)-Ci-/п-РЬ-Ад-(Нд, As, Sb)
Сурм'яно-ртутні	(N1, C, W)-Mo-Cu-/п-РЬ-Sn-Ag-(Sb, As)-Hg

Ці дані підтверджують існування зональності, обумовленої зміною у просторі різних мінералів - носіїв тих самих елементів. Проявом мінеральної зональності пояснюється поведінка As золоторудних родовищ, де інтенсивні ореоли цього елемента виявлені як у верхніх частинах рудної зони, так і на глибоких горизонтах - на рівні виклинювання рудних тіл, що пов'язано з появою на глибині арсенопіриту, тоді як на верхніх горизонтах As, мабуть, входить в бляклу руду, а також у галеніт і сфалерит, у яких вміст As досягає 0, п%.

У розподілі W встановлено чітку мінеральну зональність. Якщо W шееліту постійно з'являється першим знизу в рядах зонального відкладення елементів, W вольфраміту і гюбнериту зазвичай розвивається на більш високих рівнях рудоносних зон. Диференціація елементів у просторі формами їх знаходження не вичерпуються розглянутими прикладами. Моноелементні контури первинних ореолів рудного родовища чітко характеризуються тяжінням Co і W до нижніх, а Mo, Ag і Pb - до верхніх горизонтів рудної зони. Нове зростання вмісту Ag, Pb і Zn, що спостерігається за св. 524 (рис. 4.3) дозволяє припускати існування на глибині другого ешелону оруденіння.

Лекція № 4. Класифікація рудних тіл по геологічним умовам залягання.

В даний час різними геологами запропоновано кілька класифікацій, що не виходять на поверхню родовищ твердих корисних копалин. Так, В.І. Смирновим (1954, 1965) рудні родовища за умовами залягання поділяються на перекриті та нерозкриті. Під перекритими маються на увазі родовища, рудні тіла яких разом з породами, що вміщують їх, і літохімічними ореолами перекриті товщею молодших відкладень. Нерозкритими пропонується називати родовища, рудні тіла яких ще оголилися, лежить на поверхні сучасного ерозійного зрізу. Аристов (1964) вважає за доцільне зберегти давно відому і широко поширену класифікацію прихованих родовищ, в основі якої покладено поділ їх на два типи: поховані та сліпі.

Похованими називаються такі родовища, формування яких відбувалося на землі або вони були виведені на поверхню в процесі ерозії, а потім поховані під молодшими утвореннями.

Сліпими називаються родовища, що утворилися на глибині в ізольованих від поверхні умовах і ніколи на ній не оголювалися.

Більш складна класифікація родовищ корисних копалин, що не виходять на поверхню, рекомендована Празькою нарадою країн - членів РЕВ. Відповідно до прийнятого на цій нараді рішення родовища твердих корисних копалин, які не виходять на поверхню поділяються на такі групи:

- приховані родовища, які не оголені сучасним або древнім ерозійним зрізом, повністю укладені в товщі вміщуючих порід (рис. 4.4, I). Вміщуючі породи можуть бути кристалічним фундаментом або осадовим покривом або тим і іншим одночасно;
- поховані родовища, що оголилися древнім ерозійним зрізом, але надалі поховані під молодшими відкладеннями (рис. 4.4, II);

- приховано-поховані родовища, розташовані нижче древньої ерозійної поверхні, перекритої молодшими відкладеннями (рис. 4.4, III).

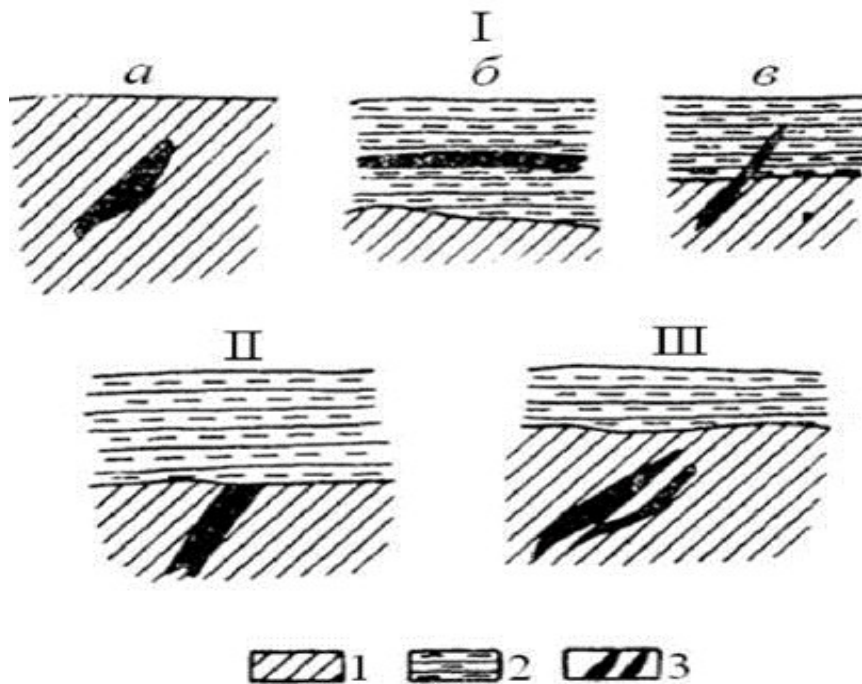


Рис. 4.4. Типи родовищ, що не виходять на денну поверхню: I - приховані, що залягають: а) у фундаменті; б) у покриві; в) у покриві та фундаменті одночасно; II – поховані;

III – приховано-поховані; 1 - породи фундаменту; 2 – породи покриву;
3 - рудні тіла

З числа перерахованих типів, що не виходять на поверхню рудних родовищ, найбільш важко відкриваються (по літохімічних ореолах) є глибоко приховані родовища, що ніколи не виходили на ерозійний зріз. Відносно більш доступні для виявлення поховані родовища, які раніше оголювалися на денній поверхні і мають добре розвинену кору вивітрювання. З гідрогеохімічної точки зору будь-який із зазначених типів родовищ може бути виявлений без буріння за умови прояву їх водних ореолів розсіювання в поверхневих потоках або у відкритих осередках розвантаження підземних вод.

Райони, в межах яких складчасті або метаморфізовані комплекси, а також магматичні породи перекриті молодшими слабо дислокованими

На пошук прикритих рудних родовищ спрямована металометрична зйомка, що є наймасовішим видом геохімічних робіт у геологічній службі і полягає у площадному випробуванні приповерхневого шару пухких відкладень. При цьому найбільш успішно металометрична зйомка застосовувалася в степових і напівпустельних районах Казахстану та Середньої Азії, а з найменшим успіхом - у тайгових районах Сибіру та Далекого Сходу.

Рис. 4.5. Вертикальний розріз та графік механічного дифузійного ореолу :

1 – пухкі утворення; 2 – рудне тіло;
3 - породи, що вміщують; 4 – ізоконцентрати металів в умовних одиницях

Такий тип ореолів зазвичай називається відкритим і характерний для степових схилів та верхніх частин заліснених схилів, де переважають ерозійні процеси. У Казахстані та Середню Азію цей тип ореолів найбільш поширений, і тому пошуки рудних тіл за допомогою такого типу ореолів розсіювання тут досить ефективні.

Для заліснених схилів вирішальним фактором розподілу речовини в пухких відкладеннях, що утворилися при руйнуванні корінних порід, буде процес не стільки дифузійного перемішування, скільки дефлюкційного сповзання пухких мас схилом. Це сповзання має переважно характер ламінарного течії, у якому перемішування матеріалу сусідніх верств немає.

Природно, що виділення основних типів механічних ореолів розсіювання рудних родовищ слід розглядати тільки як початкову стадію досліджень із проблеми розподілу речовини у продуктах руйнації корінних порід і рудних покладів, що в них знаходяться. Кількісний опис розподілу концентрацій рудних елементів при механічному переміщенні пухкого матеріалу на схилах дане В.В. Полікарпочкиним (1966) і що показав суттєву різницю між дифузійними дефлюкційними ореолами, є важливим, але все ще початковим етапом досліджень у цьому напрямку.

Лекція № 5. Основи геохімічних пошуків.

Стадійність геологорозвідувальних робіт

В основу геологорозвідувального процесу покладено принцип послідовного укрупнення масштабу та поглиблення змісту досліджень з переходом від вивчення великих територій до локальних ділянок, що визначає стадійність робіт. Стосовно твердих корисних копалин встановлено 3 етапи та 5 стадій.

На I етапі здійснюється комплексне вивчення геологічної будови території країни, закономірностей розміщення всіх видів мінерально-сировинних ресурсів та їх прогнозна оцінка.

Геологічне дослідження етапів II та III спрямовані на відтворення мінерально-сировинної бази країни.

Поділ геологорозвідувальних робіт на стадії, мету та результати робіт (на практичній роботі).

Межі між стадіями умовні і визначаються масштабами робіт, що ведуться, рангами вивчених площ і вимогами до кінцевих результатів, що завершують роботи кожної стадії. Інформація, одержувана кожної стадії, по повноті і достовірності має бути достатня для геологічного і техніко-економічного обґрунтування геологорозвідувальних робіт наступних стадій чи освоєння і проектування розробки родовища. Залежно від конкретних умов окремі стадії за рішенням надрокористувача та відповідно до ліцензії на право користування надрами, після погодження із замовником можуть поєднуватися з іншими стадіями.

Види, послідовність і комплексність проведених кожної стадії досліджень визначаються її цілями, природними умовами виконання робіт, ступенем

вивченості об'єкта, попередніми дослідженнями, видом корисних копалин та інші особливостями з урахуванням потреб економічного та розвитку окремих територій і країни загалом.

(Стадійність геолого-розвідувальних робіт розглянемо на практичних заняттях).

Геологічне районування по задачам геохімічних пошуків

Районування розглянуто з прикладу колишнього СНД. Для вирішення питань геолого-структурного, тектонічного або металогенічного районування територій слід звертатися до спеціальних посібників та монографій. Районування колишнього СНД за умовами ведення пошукових робіт вперше виконано 1959 р. В.І. Красніковим. У «Довіднику з геохімічних пошуків» районування СНД розглядається лише у світлі геологічних завдань, які стоять перед геохімічними пошуками та визначають їх методику. Одночасно та відносно незалежно методика та техніка геохімічних пошуків визначається місцевими ландшафтно-геохімічними умовами.

Із загальної території колишнього СНД (22,4 млн км²) близько 30 % становлять гірничо-рудні райони з розчленованим рельєфом, що зазнали неодноразової тектоно-магматичної активізації та зазнали сучасної активної денудації.

Це райони, де зосереджені основні рудні ресурси країн: Кавказ і Рудний Алтай, Центральний і Південний Казахстан, Урал і Саяни, Східне Забайкалля, Далекий Схід, Примор'я, Магаданська область, значна частина Якутії. У цих районах (не враховуючи площі міжгірських западин і долин великих річок) на поверхні рудовмісних порід розвинений лише хвилястий покрив їх власних продуктів елювіоделювіального вивітрювання обмеженої потужності.

Родовища твердих корисних копалин у цих умовах супроводжуються чітко проявленими на сучасній поверхні вторинними (залишковими) ореолами розсіювання в елювіоделювії, за рахунок яких формуються потоки розсіювання в алювіальних відкладах та річкових водах. Такі райони прийнято називати «відкритими», хоча в окремих випадках природні

відслонення гірських порід можуть бути повністю відсутніми. Геохімічні пошуки родовищ твердих корисних копалин будь-яких генетичних типів в цих умовах можливі всіма наземними і аерогеохімічними методами. Найважливішу роль відіграють літохімічні методи пошуків, включаючи пошуки сліпих родовищ (за їхніми надрудними первинними ореолами) та сучасних розсипів (табл. 5.2, індекс А-1). У СНГ нині пошуки корисних копалин у високогірних районах (понад 3000 м) не актуальні. У деяких країнах рудні родовища активно розробляються на висотах понад 4000 м (наприклад, Потосі в Болівії).

Істотно інші корисні копалини є об'єктами геохімічних пошуків у районах розвитку потужних товщ осадових відкладень у результаті тривалого і стійкого прогинання цих ділянок земної кори. У межах колишнього СНД ці райони займають 57 % території (індекс Б-3) і включають нафтогазоносні, вугленосні та солеродні басейни: нафтовидобувні райони Прикаспію, Предуральського прогину, Російської та Західно-Сибірської платформ, Донецький, Кузнецький, Південно-Якутський та Далекосхідний вугільний басейн та ін. Крім нафти та газу промислове значення мають екзогенні родовища фосфоритів, сірки, бокситів, осадових уранових, марганцевих та залізних руд, рутил-ільменітові та цирконієві розсипи, родовища торфу, будматеріалів та ін.

Для цих геологічних умов характерне субгоризонтальне залягання корисних копалин, слабо розчленований рельєф місцевості, гірничо-технічна недоступність родовищ у кристалічному фундаменті та велика глибина, до якої ведеться промислова розробка покладів в осадовому чохлі.

При геохімічних пошуках нафти та газу основна роль належить атмохімічним (газовим) методам із глибиною пробовідбору від 2025 м до 200-600 м. Відбір проб часто проводиться безпосередньо в процесі буріння свердловин. Підлегле значення мають гідрохімічні та літохімічні методи пошуків; у пустельних районах аридної зони можливі біогеохімічні пошуки до глибини розвитку кореневої системи рослин. На стадії регіональних

досліджень доцільні аерогеохімічні зйомки, дрібномасштабні гідро- та літохімічні зйомки по потоках розсіювання, у степових районах – автомобільні геохімічні зйомки.

Проміжне положення займають райони з обмеженою потужністю осадового чохла, яка за сучасними вимогами не повинна перевищувати 500 м (індекс Б-1). За цієї умови промислове значення мають родовища, що залягають як в осадовому чохлі, так і в складчастому фундаменті. Вікові співвідношення між ними можуть бути різними: на Російській платформі чохол докембрійського фундаменту утворюють відкладення всього фанерозою, в Казахстані - складчастий рудоносний фундамент складають породи палеозою і докембрія, а чохол - відкладення мезозою і кайнозоя. Сумарна площа закритих районів складає 13% території колишнього СНГ: райони Воронезької антеклізи, Північного Казахстану, Тургайського прогину, Південного Прибалхашся, частина Східного Забайкалля, Ханкайська западина та ін.

Комплекс корисних копалин, що очікуються у складчастому фундаменті, відповідає районам, позначеним індексом А-1. За характером ці родовища часто повторюють геологічні особливості відкритого обрамлення закритих територій. Об'єктами геохімічних пошуків тут є поховані родовища, розкриті древнім ерозійним зрізом лише на рівні промислових інтервалів (не сліпі). У сприятливих геологічних умовах великі поховані родовища здатні формувати на поверхні чохла накладені газові та сольові ореоли розсіювання. Ці, як правило, слабкі геохімічні аномалії, доступні для виявлення наземними атмохімічними та літохімічними зйомками, включаючи методи ЧІМ, МПФ, ТМФ, із застосуванням різних витяжок та математичною обробкою даних на ЕОМ. Виявлені накладені ореоли розсіювання перевіряються глибинними літохімічними зйомками та оцінюються за параметрами похованих залишкових ореолів розсіювання або корисної копалини в корінному заляганні. Комплекс корисних копалин в осадовому чохлі близький до їх переліку для районів з індексом Б-3 з обмеженнями, які визначаються його

малою потужністю. Одночасно в цих умовах збільшується роль прибережноморських розсіпів, у тому числі Au, Pt, каситериту, монациту та можливість знаходження гідрогенних родовищ типу зон пластового окислення (U, Mo, Se), пошуки яких успішно проводять гідрохімічним методом шляхом випробування підземних вод.

У районах розвитку сибірських трапів (індекс Б-2) найважливішими об'єктами наземних геохімічних пошуків за накладеними ореолами розсіювання є алмазоносні кімберліти.

Види та масштаби геохімічних зйомок

Геохімічні зйомки проводяться будь-яким із існуючих методів у масштабах, що забезпечують вирішення поставленого геологічного завдання з найменшими витратами праці та коштів.

Основою для виробництва геохімічних зйомок є топографічні карти та плани. Регіональні, пошукові та детальні геохімічні зйомки ведуться на основі топографічних карт найближчого більшого або того ж масштабу з використанням контактного друку аерофотозйомки. За відсутності топографічної основи в масштабі детальних геохімічних зйомок вона готується шляхом фотомеханічного збільшення більш дрібного масштабу або замінюється складанням напівінструментальних топографічних схем у процесі геохімічних робіт. Великомасштабні зйомки у рудниках ведуться на основі погоризонтних маркшейдерських планів та розрізів.

Топографічні карти та плани складаються в проекції Гауса стосовно референц-еліпсоїда Ф.Н. Красовського. Абсолютні висоти точок визначаються в Балтійській системі від нуля Кронштадського футштока.

Картографічна номенклатура (позначення) аркушів топографічних карт визначається прийнятою розграфкою (за А.П. Солововим). За початок розграфки приймаються листи картки масштабу 1:1 000 000, обмежені паралелями через 4° за широтою та меридіанами через 6° за довготою.

Номенклатура листа карти масштабу 1:1000000 складається з букв латинського алфавіту, якими земна поверхня ділиться на ряди по широті на північ і на південь від екватора, і номери колони, які позначаються арабськими цифрами на схід від меридіана 180 ° (від Грінвіча). Усього колон 60; якщо рахунок ведеться від 0° – колони називаються зонами, номери зон відрізняються від колон на 30 одиниць.

Лист карти масштабу 1:1000000 поділяється на 4 аркуші масштабу 1:500000, які позначаються великими літерами українського алфавіту А, Б, В, Г на 36 аркушів масштабу 1:200000, які нумеруються римськими цифрами I – XXXVI, і на 144 листа масштаба 1:100 000 арабськими цифрами. Наступна номенклатура карт більших масштабів (до 1:2000 включно) будується на розвитку позначень, привласнених аркушам масштабу 1:100 000. Чотири аркуші масштабу 1:50 000, на які поділяється трапеція масштабу 1:100 000, позначаються про. 1:25 000, куди ділиться кожна трапеція масштабу 1:50000, позначаються малими українськими літерами а, б, в, г. Трапеція масштабу 1:25 000 ділиться на 4 аркуша масштабу 1:10000, що позначаються арабськими цифрами. Трапеція масштабу 1:100000 містить 256 аркушів масштабу 1:5000, які нумеруються арабськими цифрами, ув'язненими у круглі дужки. Трапеція масштабу 1:5000 поділяється на 9 аркушів масштабу 1:2000, які позначаються малими літерами українського алфавіту а, б, г, д, е, ж, з, і.

Для великомасштабних топографічних і маркшейдерських планів площею менше 20 км² використовується прямокутна розграфка з розмірами рамок листів для масштабу 1:5000 40 x 40 см, для масштабів 1:2000... 1:500 - 50 x 50 см. Цим розмірам доцільно. Для суміщення суміжних листів загинаються праві (східні) та нижні (південні) зарамкові обрамлення карток.

Приклади номенклатури топографічних карт різного масштабу та розміру листів наведено у табл. 5.3.

У міру просування від екватора до полюсів площі трапецій зменшуються внаслідок зближення меридіанів, що ілюструють середні розміри карт

масштабу 1:200 000: ряд К - площа листа 6120 км²; ряд L – 5740 км²; ряд М – 5315 км²; ряд N - 4885 км² і т. д. У полярній області листи топографічних карт містять дві трапеції, суміжних по довготі. На стадії геолого-знімальних робіт масштабу 1:50 000 (1:25 000) із загальними пошуками та стадії пошукових робіт геохімічні зйомки виконуються в масштабах 1:100 000 – 1:25 000 у повітряному, наземному та глибинному варіантах. Ці зйомки орієнтуються на виявлення родовищ з їх літо-, гідро-, атмо- або біогеохімічних ореолів розсіювання.

Розміри та номенклатура топографічних карт

Таблиця 5.3

Масштаб карти	Розмір трапеції		Приклади номенклатури
	по широті	по довготі	
1:1 000 000	4°	6°	К – 42
1:500 000	2°	3°	К – 42 – Б
1:200 000	40'	1°	К – 42 – XXIII
1:100 000	20'	30'	L – 40 – 103
1:50 000	10'	15'	L – 40 – 103 – Г
1:25 000	5'	7'30"	L – 40 – 103 – Г – а
1:10 000	2'30"	3'45"	М – 45 – 129 – А – а – 2
1:5000	1'15"	1'52,5"	М – 45 – 129 – (226)
1:2000	25"	37,5"	М – 45 – 129 – (226 – ж)

Віднесення геохімічних зйомок до певного масштабу визначається щільністю спостережень (щонайменше 1 точка на см² звітної карти). Оскільки квадратні мережі не рекомендуються і відстань між спостереженнями завжди менше відстані між профілями (маршрутами) і при безперервних вимірах, масштаб зйомки визначається відстанню між профілями - 1 см в масштабі звітної карти. Геохімічні карти з меншою щільністю спостережень вважаються схематичними.

Прийнято виділяти регіональні, власне пошукові та детальні геохімічні зйомки, які ведуться послідовно в масштабах, що укрупнюються. Основні масштаби геохімічних зйомок і щільності спостережень, що практикуються, наведені в табл. 5.4.

Укрупнення масштабу геохімічних зйомок не означає їх простого повторення з більш високою щільністю спостережень, змінюються види і методика робіт. У колишньому СНГ основну послідовність утворюють зйомки у таких масштабах: 1:100 0000-1:200 0001:50 000-1:10 000; рідше реалізується послідовність: 1:500 0001:100 000-1:25 000. Зйомки у суміжних масштабах не практикуються. Усі зйомки до масштабу 1:25 000 включно та складання звітних геохімічних карт підпорядковуються рамкам картографічних трапецій відповідного масштабу за мінімальних розмірів площі зйомки 1/4 трапеції. Детальні геохімічні зйомки в масштабах 1:10000 та більше можуть проводитися на ділянках довільної форми, підпорядкування їх рамкам трапецій бажано.

При геохімічних пошуках твердих корисних копалин основна роль належить літохімічним зйомкам різних масштабів. Геологічні зйомки території нашої країни в масштабі 1:1 млн закінчено, геохімічні зйомки в цьому масштабі в гірничорудних районах колишнього СНГ не ведуться. Такі зйомки можуть бути доцільні на великих територіях рудних районів країн, що розвиваються. Слідом за регіональними літохімічними зйомками слабо вивчених територій у масштабі 1:200000 (переважно за потоками розсіювання) або в економічно освоєних районах проводяться пошукові літохімічні зйомки масштабу 1:50000 за вторинними ореолами розсіювання. За результатами цих робіт вибірково проводять детальні літохімічні зйомки масштабу 1:10 000 за вторинними ореолами розсіювання. З урахуванням геологічних, геофізичних та геохімічних даних корисні копалини розкриваються в корінному заляганні гірничими виробками та свердловинами. На розвідувальних стадіях великомасштабні літохімічні зйомки ведуться переважно первинними ореолами.

Регіональні, а потім пошукові, гідрохімічні зйомки проводяться до масштабу 1:25 000 включно, у тому числі з метою пошуку гідрогенних родовищ зон пластового окислення, а також родовищ боратів, калійних солей та бромних вод. Атмохімічні зйомки в масштабах 1:100 000 - 1:50 000 доцільні в закритих рудних районах з чохлам молодих осадів потужністю до 200 м (і більше), а біогеохімічні зйомки - в тих же масштабах в районах аридної зони при потужності чохла менше 30 м. Ціль цих атмо- і біохімічних зйомок – пошуки похованих родовищ за накладеними газовими та біогенними ореолами розсіювання.

Геохімічні зйомки кожного з масштабів доцільні на адекватних їм площах і тому на територіях малих країн зйомки масштабу 1:1000000 і менше планувати не слід. Додаткові дані про поєднання різних видів та масштабів геохімічних зйомок наведено в табл. 5.5.

При пошуках родовищ нафти та газу (табл. 5.5) основним видом геохімічних зйомок, починаючи з масштабів 1: 1000000-1:500 000, є атмохімічні, аерогеохімічні та автомобільні лазерні зйомки. На площах з аномальними характеристиками показників нафтогазоносності під час зйомок масштабів 1:200 000-1:50 000 вибірково проводяться гідро- та літохімічні дослідження. Детальні геохімічні зйомки в масштабі 1:25 000 супроводжуються газокаротажними роботами на виявлених газонафтових структурах. Як самостійні види геохімічних робіт проводяться водно-гелієві та інші види зйомок.

Ландшафтно-геохімічне районування

Методика геохімічних пошуків за вторинними літо-, гідро-, атмо- та біогеохімічними ореолами та потоками розсіювання заснована на законах міграції хімічних елементів у ландшафтах – у гірських породах, у корі вивітрювання, континентальних відкладах, ґрунті, воді, рослинах.

Територія СРСР неоднорідна за умовами ведення геохімічних пошуків, що з рельєфом, кліматичними особливостями, геологічною будовою і зональністю ландшафтів.

Ландшафтно-геохімічне районування за умовами геохімічних пошуків у масштабах 1:1 000 000 та дрібніше проводиться за літературними та фондовими даними, на основі інформації, що міститься на геологічних, топографічних, ґрунтових, геоморфологічних, гідрогеологічних, геоботанічних та інших картах та у відповідних текстових матеріалах.

При районуванні в масштабі 1:200 000 і більше (місцями і масштабу 1:500 000) проводяться і польові знімальні роботи. При цьому, крім ландшафту, враховуються також можливості окремих методів пошуків, особливості родовищ та інші фактори. Районування включає об'єднання окремих контурів ландшафтно-геохімічної карти в райони, однотипні за умовами пошуків. Важливими критеріями при цьому є умови ерозійного розтину рудоносною формацією та давньої кори вивітрювання, потужність та генезис пухких відкладень, типи вторинних ореолів розсіювання, наявність геохімічних бар'єрів та безрудних аномалій, фізико-хімічні умови середовища. Для кожного району в легенді до карти (або пояснювальної записки) вказуються раціональне поєднання пошукових методів, особливості застосування кожного методу (представницький горизонт випробування, час випробування, типи геохімічних бар'єрів і зон вилугування, індикаторні елементи тощо).

Тайгово-мерзлотні ландшафти. Широко поширені багаторічномерзлі породи, переважає низька мінералізація вод, процеси винесення із ґрунтів металів ослаблені, вторинні ореоли часто розвинені з поверхні. Зона окислення подекуди виражена слабо і неглибока.

Лісові краєвиди. Промивний режим ґрунтів та кори вивітрювання, винесення багатьох металів із верхніх горизонтів ґрунтів, значний розвиток процесів окиснення, достаток поверхневих водотоків та виходів ґрунтових вод зі слабкою та середньою мінералізацією. Залишкові ореоли розсіювання ослаблені.

Степові та лісостепові ландшафти. Винесення найбільш рухливих металів з верхніх горизонтів ґрунтів, інтенсивний розвиток процесів окислення, води слабо- та середньомінералізовані.

Сухий степ і пустелі. Слабка міграція більшості металів ґрунту та корі вивітрювання. Побічні ореоли з поверхні. Інтенсивний розвиток процесів окислення, поверхневі води часто відсутні, ґрунтові води місцями залягають глибоко, не мають виходів на поверхню та сильно мінералізовані.

Гірничо-лугові ландшафти. Великий вплив на утворення та зміщення залишкових ореолів розсіювання мають сильно розчленований рельєф і висока обводненість. Води зазвичай дуже мало мінералізовані, із низькими фоновими вмістами рудних елементів.

Лекція № 6. Характеристика ореолів розсіювання родовищ корисних копалин.

Первинні та вторинні ореоли та потоки розсіювання родовищ корисних копалин

Первинні ореоли родовищ - геохімічні ЗОНИ, що обрамляють рудні тіла (родовища), збагачені або збіднені хімічними елементами в результаті його привнесення, винесення або перерозподілу в процесі рудоутворення. Навколо рудних тіл існують аномальні проти фону концентрації багатьох елементів, стосовно яких доцільно використовувати термін «первинні ореоли», що означає сукупність ореолів всіх елементів, що брали участь у процесі.

Визначення «первинний» відображає одночасність формування ореолів та рудних тіл. Інші генетичні особливості первинних ореолів можуть бути визначеннями «ендогенний» (ореол), «екзогенний», «метаморфогенний». Складний за генезисом та складом первинний ореол, утворений у результаті поєднання у просторі оруднення різних формацій, позначається терміном «поліформаційний».

Рудне тіло та її первинний ореол, складові спільно рудну зону, є єдине освіту. Кордон між ними умовний і визначається існуючими (і згодом мінливими) бортовими вмістами металу та кондиціями руд. Термін "первинні ореоли" не слід доповнювати словом "розсіювання", оскільки вони

формується в процесі рудовідкладення, тобто концентрації хімічних елементів, а не їх розсіювання .

Найбільш детально вивчені ореоли привносу хімічних елементів. Велике практичне значення ореолів привносу визначається тим, що вони утворюються елементами, типоморфними для рудних тіл, і є прямими індикаторами останніх, тоді як винесення елементів могло статися як у власне рудну стадію, так і в процесі дорудного або післярудного опрацювання порід, що вміщують. Для вивчення ореолів виносу необхідна підвищена чутливість аналізу, яка багатьох елементів залишається недостатньою.

Як приклад на рис. 6.1 у розрізі зображені первинні геохімічні ореоли, розвинені навколо сліпого поліметалічного родовища Східний Канімансур (Середня Азія).

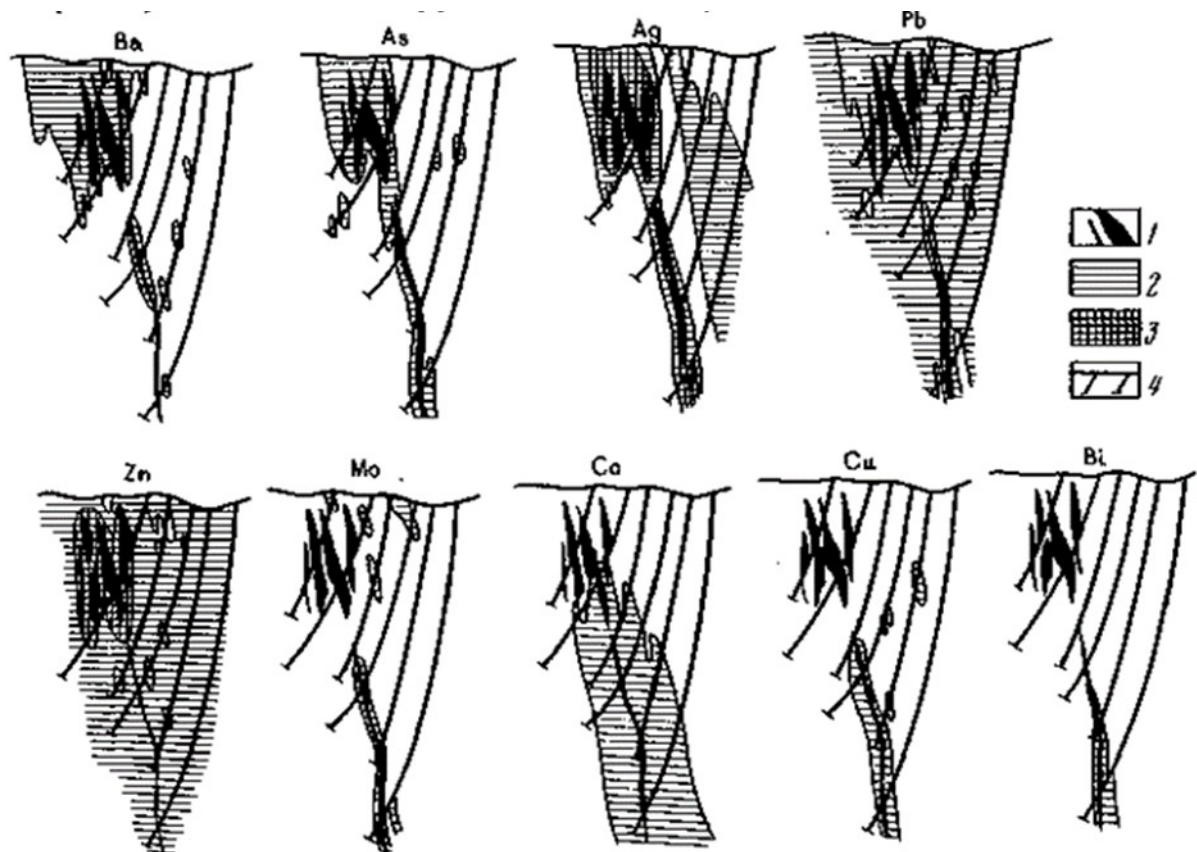


Рис. 6.1. Первинні геохімічні ореоли родовища Канімансур:

1 - рудні тіла; 2 – первинні ореоли; 3 – поля підвищених концентрацій; 4 - свердловини

Кожне родовище незалежно від його генетичного типу та виду корисних копалин слідом за своїм утворенням піддається впливу зовнішніх агентів, що ведуть до перерозподілу (міграції) складових його компонентів. В окремих випадках це визначає подальшу концентрацію хімічних елементів (наприклад, метаморфогенне, вторинне сульфідне або окисне збагачення руд, утворення розсипів тощо). Найбільш загальним є розсіювання та поступова ліквідація раніше сформованих родовищ у результаті взаємозалежних процесів вивітрювання та денудації. Верхні горизонти крутопадаючих покладів у зоні гіпергенезу руйнуються, піддаються різним фізико-хімічним змінам, і речовина корисних копалин поєднується з продуктами вивітрювання порід, що вміщують. Зона підвищених вмістів цінних і супутніх компонентів покладу, що прилягає до родовища і характеризується проміжними значеннями між їх високим вмістом у корисних копалин і низькими фоновими вмістами в породах, що вміщують, називається вторинним ореолом розсіювання родовища. Поняття про вторинні ореоли розсіювання родовищ корисних копалин вперше введено у світову геологічну літературу Н.І. Сафроновим. Область підвищених вмістів компонентів покладу, що виникає на шляхах твердого, рідкого або газоподібного стоку з суші, що характеризується подальшим зменшенням аномальних вмістів цінних та супутніх компонентів покладу, називається потоком розсіювання родовища.

Вторинні ореоли розсіювання газових та нафтових родовищ утворюються в результаті дифузії та ефузії газоподібних компонентів покладів у породи, що перекривають.

Вторинні ореоли і потоки розсіювання родовищ наближені до денної поверхні порівняно з корисними копалинами, що залягають на глибині, і перевищують у плані розміри покладів. Тому геохімічні пошуки родовищ корисних копалин ефективно проводяться шляхом виявлення їх потоків і ореолів розсіювання. Основні закономірності формування та принципи кількісної інтерпретації вторинних ореолів та потоків розсіювання рудних

родовищ розглянуті у роботах О.П. Соловова, Р.І. Дубова, В.В. Полікарпочкіна, Е.М. Квятковського та інших авторів.

Типи гідрогеохімічних ореолів

У процесі взаємодії підземних вод із рудними тілами та його літохімічними ореолами утворюються водні ореоли різного типу, дослідження яких становить великий теоретичний і пошуковий інтерес. Генетично вони є вторинними і є ділянками водоносних горизонтів або водоносних комплексів з хімічним складом, зміненим під впливом рудної мінералізації.

На підставі детального вивчення гідрогеологічних та гідрогеохімічних умов залягання мідноколчеданих, поліметалевих, молібденових, ртутних і золоторудних родовищ (Урал, Рудний Алтай, Забайкалля та Закарпаття), що не виходять на поверхню, виявлено закономірності прояву їх водних ореолів розсіювання у різних генах.

Формування водних ореолів розсіювання глибоко прихованих рудних тіл, що залягають нижче за місцеві базиси ерозії, відбувається в умовах ослабленого впливу кліматичних факторів і визначається переважно складом руд і літохімічних ореолів, складом і водопроникністю порід, що вміщують, характером геохімічних процесів, що протікають на даних глибинах. В залежності від умов прояву на поверхні землі водні ореоли доцільно розділяти (за аналогією з літохімічними ореолами розсіювання) на відкриті та закриті.

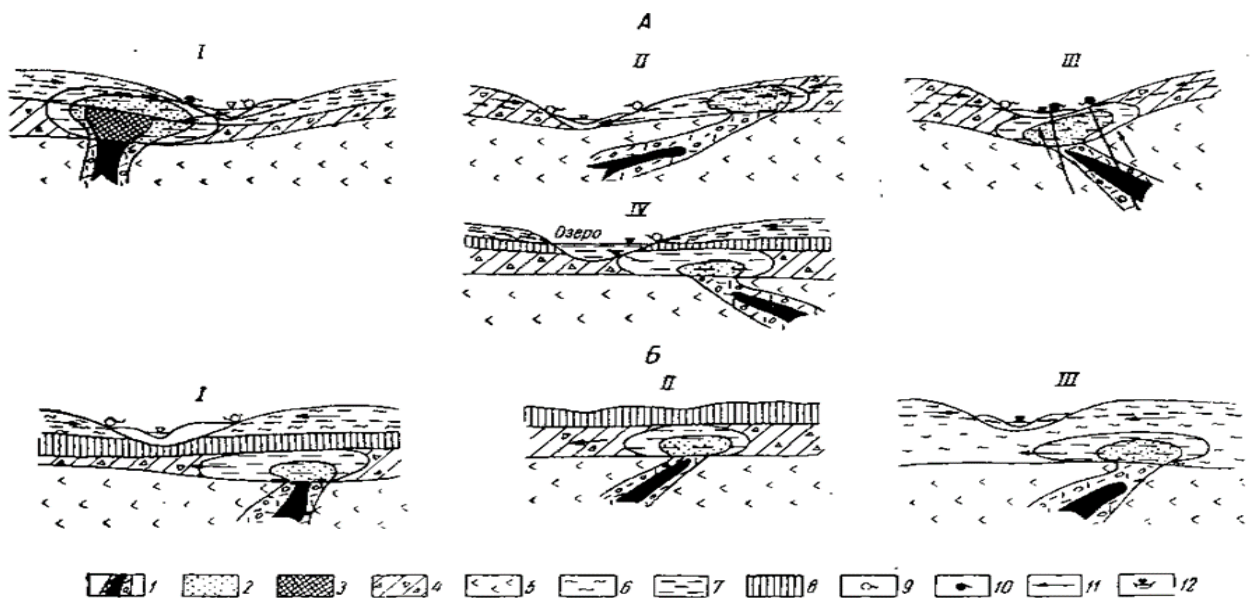


Рис. 6.3. Типи водних ореолів розсіювання прихованого орудування [15]:

А – відкриті водні ореоли, Б – закриті водні ореоли;

- 1 - рудне тіло та його первинний ореол розсіювання; 2 - вторинний ореол розсіювання;
 3 - окислені руди; 4 - кора вивітрювання (водопроникна тріщинувата порода); 5 - рудовмісні корінні породи; 6 - осадові водоносні породи; 7 - водні ореоли розсіювання; 8 - водотривкі породи; 9 - джерело ґрунтових вод з аномальним вмістом гідрогеохімічних пошукових компонентів;
 11 - напрям руху вод; 12 - місцевий базис ерозії

Відкритими водними ореолами називаємо ореоли, що проявляються на поверхні землі у вигляді різноманітних відкритих вогнищ розвантаження ореольних вод (джерела, заболоченості, джерела тріщинних вод, ділянки розвантаження підземних ореольних вод у поверхневі водотоки, водоймища тощо). Зазвичай утворення відкритих водних ореолів відбувається при заляганні рудних тіл або їх твердих ореолів розсіювання вище за місцеві базиси ерозії (рис. 6.3, А, I, II). Вони можуть виникати також при перетині рудних тіл на глибині розривними тектонічними порушеннями (рис. 6.3, А, III), що виводять на поверхню напірні тріщини, збагачені рудними компонентами, або при прихованому розвантаженні ореольних вод у поверхневих водоймах (рис. 6.3, А, IV). Закриті водні ореоли розсіювання характерні для рудних тіл, які виходять поверхню. Вони облямовують рудні тіла та їх літохімічні ореоли, розташовані нижче за місцеві базиси ерозії в слабо розчленованих передгірських і рівнинних областях. На відміну від водних ореолів відкритого типу, вони не розкриваються сучасними

ерозійними формами рельєфу і не виявляються в поверхневих водопроявах. Такого типу водні ореоли (рис. 6.3, Б, I, II, III) утворюються, наприклад, навколо деяких поліметалічних покладів, глибоко похованих під кайнозойським покривом пухких піщано-глинистих відкладень в Іртишській зоні зминання (Рудний Алтай). Гідрогеохімічне вивчення відкритих ореолів є найбільш простим, доступним та економічним, що не вимагає застосування будь-яких спеціальних технічних засобів. Виявлення ж та випробування закритих водних ореолів є більш трудомісткими здійснюється шляхом відбору проб води з різних гірничих виробок та водозабірних споруд (шахти, штольні, шурфи, колодязі, свердловини тощо).

Найбільш виразно водні ореоли розсіювання проявляються у підземних водах, що омивають рудні тіла. Вищележачі водоносні горизонти можуть бути ізольовані від них товщею водотривких глинистих порід (рис. 6.3, Б, I).

При великому видаленні прихованих родовищ від ерозійних дренуючих форм рельєфу їх водні ореоли розсіювання не виявляються на поверхні землі у вигляді відкритих вогнищ розвантаження або в неглибоких алювіальних та делювіальних потоках (рис. 6.3, Б, II, III). Зазвичай це притаманно водних ореолів родовищ, розташованих у слабо розчленованих рівнинних областях із уповільненими умовами водообміну.

При розташуванні прихованих рудних тіл у розчленованих гірничоскладчастих областях їх водні ореоли розсіювання можуть виявлятися в поверхневих, алювіальних потоках, ґрунтово-тріщинних та тріщинно-жильних водах. У зв'язку з цим при гідрогеохімічних пошуках у цих районах доцільно випробувати всі типи природних вод виявлення водних ореолів розсіювання рудних родовищ.

У слабо розчленованих передгірських районах основними водоносними горизонтами випробування найчастіше виявляються ґрунтовотріщинні води кори вивітрювання рудовміщуючих порід. Водні ореоли розсіювання в них можуть утворюватися за рахунок взаємодії з рудними тілами або їх літохімічними ореолами розсіювання, або в результаті прихованого

розвантаження напірних тріщинно-жильних вод, що перетинають на глибині рудні тіла.

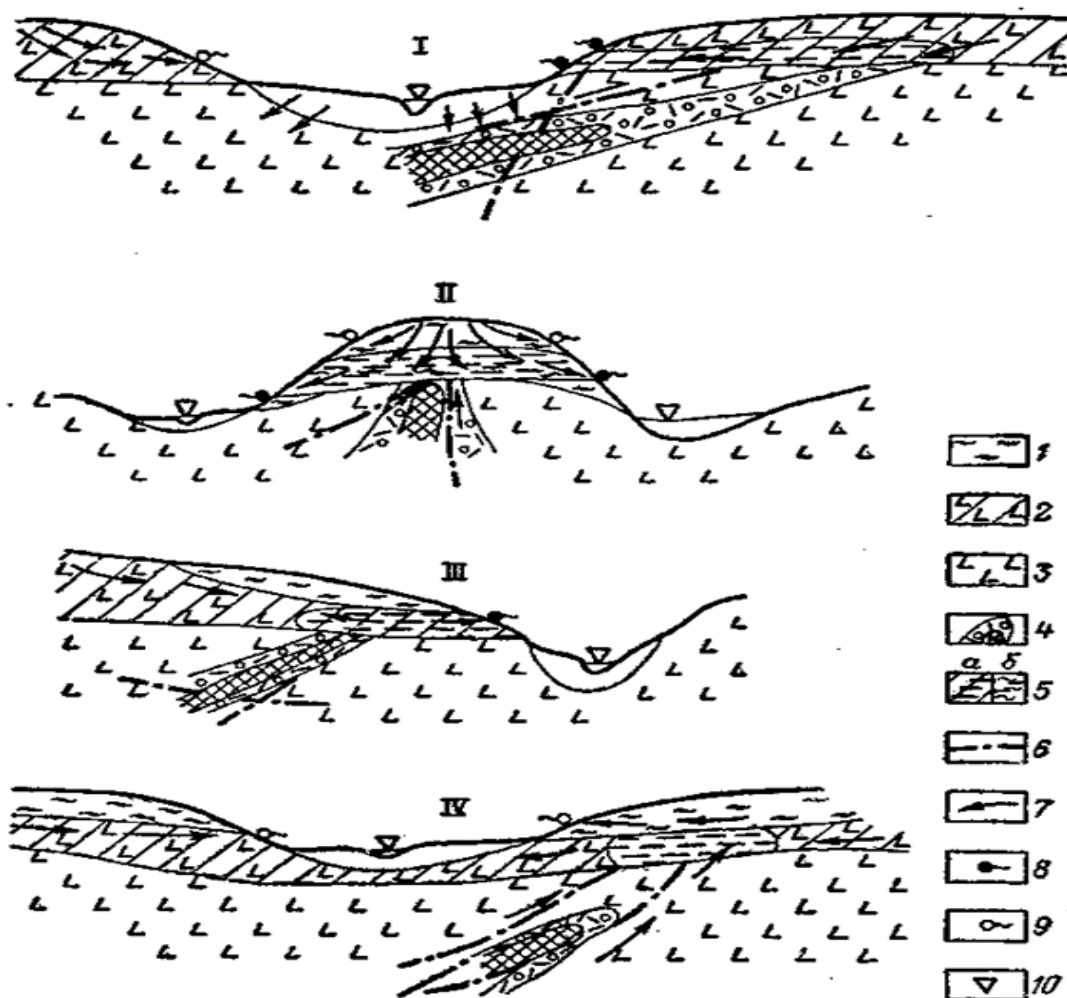


Рис. 6.4. Типи водних ореолів розсіювання прихованого оруднення залежно від гідрогеологічних умов їхнього прояву:

I – долинний; II – водороздільний; III – схиловий; IV-тріщинний. 1 - надрудні пухккі утворення, 2 - кори вивітрювання рудовмісних порід;
3 - рудовмісні утворення; 4 – рудне тіло з ендеогенним ореолом;
5 – водний ореол розсіювання; 6 – розривні тектонічні порушення;
7 - напрямок руху підземних вод; 8 - відкриті осередки розвантаження ореольних вод; 9 - відкриті осередки розвантаження фонових вод; 10 - місцевий базис ерозії

У рівнинних районах, перекритих потужним чохлам четвертинних відкладень, основними горизонтами випробування зазвичай є (залежно від глибини, геолого-структурних та гідрогеологічних умов залягання рудних тіл) ґрунтово-тріщинні або глибокі напірні міжпластові води. При великій потужності водоносних рудовмісних або надрудних відкладень водні ореоли

розсіювання виразно виявляються лише у певній частині підземного потоку, що контактує з рудним тілом або його літогеохімічними ореолами.

У поверхневих і алювіальних водах ореольні потоки нерідко простежуються на великі (до 2-3 км) відстані. Розміри водних потоків у більшості випадків перевершують розміри літохімічних потоків розсіювання по найбільш добре мігруючих елементів (миш'як, бор, фтор, молібден та ін.).

Формування та особливості прояву ореолів розсіювання рудних тіл у поверхневих та підземних водах залежать від багатьох природних факторів та насамперед від гідрогеологічних та геоморфологічних умов залягання рудних тіл; у цьому відношенні серед водних ореолів можна виділити чотири типи (рис. 6.4): I - ерозії, що залягають нижче місцевих базисів, в долинах річок під малопотужним покривом водопроникних алювіальних відкладень у зоні слабого водообміну (долинний тип); II - розташовані на вододілах вище місцевих базисів ерозії в умовах інтенсивного водообміну (вододільний тип); III - залягають під елювіо-делювіальними утвореннями на схилах вододілів (схилувий тип); IV - глибоко приховані в товщі рудовмісних порід значно нижче місцевих базисів ерозії під покривом пухких алохтонних відкладень, що обводняються глибокими тріщинно-жильними та пластово-тріщинними водами (тріщинний тип).

Лекція № 7. Формування хімічного складу води.

Пізнання процесів формування хімічного складу вод передбачає вирішення питань геохімії, включаючи аналіз генезису води, її геологічної історії гідродинаміки водонапірних систем, рушійних сил та фізико-хімічних процесів еволюції протягом усієї геологічної історії.

До вирішення проблем формування складу вод необхідно підходити з позицій пізнання факторів, процесів, обстановок, етапів формування та джерел хімічних елементів у водах.

Під факторами формування розуміються рушійні сили та причини, що викликають зміну складу вод. Процеси - це фізикохімічні явища (реакції), у яких речовина змінює свій стан, а хімічні елементи переходять із однієї фази чи форми до іншої. Процеси і фактори тісно пов'язані між собою, так іноді одне й те саме явище може виступати в одному випадку як фактор, а в іншому - як процес.

Відповідно до обстановки формування складу вод є природний фон, т. е. середовище існування підземних вод, від них залежить інтенсивність впливу факторів і спрямованість процесів, а етапи відображають рівень, на якому знаходиться взаємодія природних інгредієнтів у системі вода-порода-газ-органічна речовина.

Роль рельєфу, клімату, типу гірських порід, інтенсивності водообміну

На формування хімічного складу підземних вод різною мірою впливають різні чинники, зокрема характер рельєфу, клімат, склад гірських порід, ландшафтні особливості території та інших. Різними дослідниками розглядалася роль кожного з чинників. Так було в роботах Е.В. Посохова та

Є.В. Перельмана як чинники формування хімічного складу вод відзначені такі групи: фізико-географічні, геологічні, гідрогеологічні, фізико-хімічні, фізичні, біологічні та штучні.

Вивчення характеру впливу основних факторів, що контролюють склад вод, та їх супідрядності дозволило С.Л. Шварцеву (1978) з'ясувати, що «безпосередньо склад вод пов'язаний ні з кількістю атмосферних опадів, ні з рельєфом місцевості, ні з типом гірських порід, хоча кожен із цих чинників і надає певний вплив. Характер цього впливу проявляється через біологічну продуктивність ландшафту, інтенсивність водообміну, характер геохімічного середовища, спрямованість вивітрювання гірських порід» (рис. 7.1).

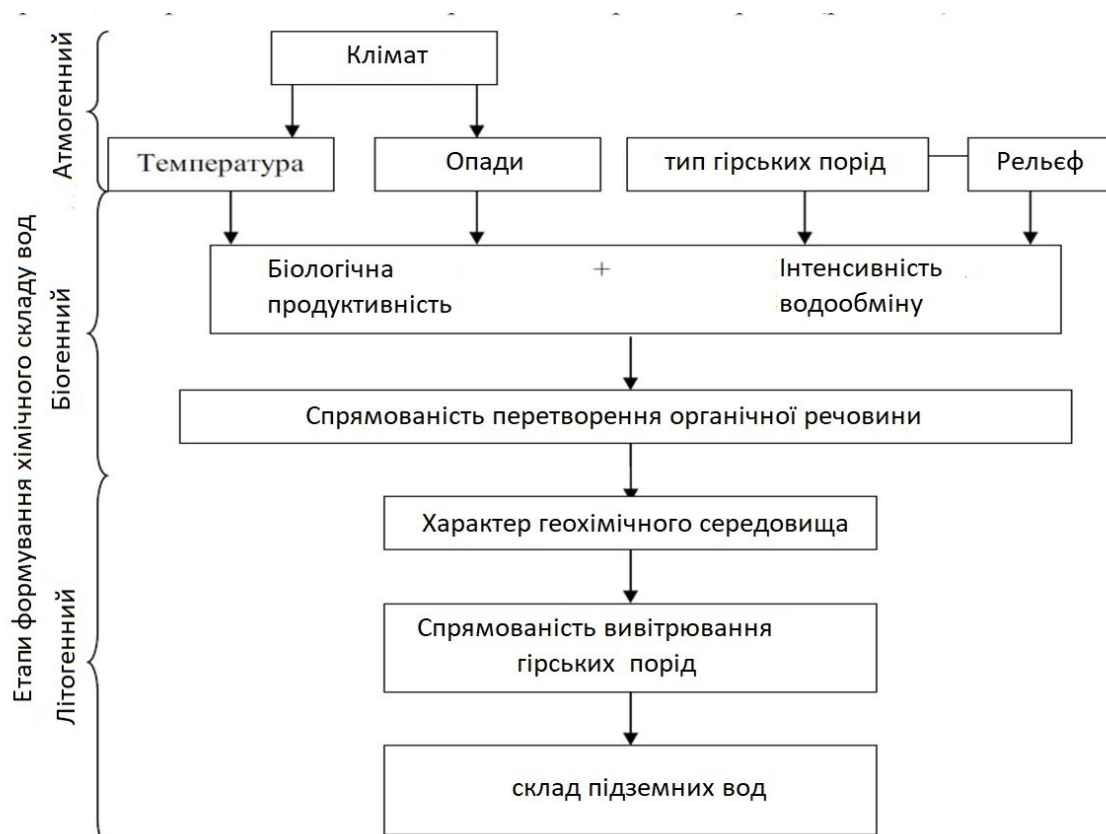


Рис. 7.1. Супідрядності факторів, що контролюють геохімічну спрямованість вивітрювання у складі підземних вод

Роль клімату. З позицій ролі ландшафтно-кліматичних умов у формуванні складу ґрунтових вод виділяються три типи обстановок: 1)

область гумідного клімату за наявності багаторічномерзлих порід; 2) область гумідного клімату за відсутності багаторічномерзлих порід; 3) область аридного клімату.

На думку О.А. Алекіна та Є.В. Посохова, клімат є найважливішим зовнішнім непрямим чинником, що створює загальний фон, у якому розвиваються процеси, які безпосередньо впливають на хімію природних вод. До основних метеорологічних елементів, що впливають на склад вод, належать атмосферні опади, температура, тиск, випаровування, радіаційний баланс.

Перші стадії формування складу природних вод пов'язані з атмосферою. Тому важливо знати склад атмосферних опадів, що випадають - основних джерел живлення підземних вод зони активного водообміну. Зазвичай незабруднені промисловими відходами дощові та снігові опади характеризуються низькою мінералізацією, яка не перевищує 100 мг/л, а нерідко і 20 мг/л. Виняток становлять райони континентального засолення. Роль еолового пилу велика у аридних районах, а й у гумідних, так як більшість солей атмосфери має не морське, а континентальне походження. При близькості промислових районів мінералізація атмосферних опадів досягається часто 300 мг/л.

Аналіз розподілу хімічних елементів в атмосферних опадах дозволяє простежити джерела їх надходження та виділити атмогенний етап формування хімічного складу вод.

Роль рельєфу. Рельєф є непрямим чинником формування складу вод. Він впливає на умови водообміну, а від останніх залежать мінералізація та хімічний склад вод. Ступінь розчленованості рельєфу визначає розміри поверхні стоку та дренажності підземних вод. У роботах Б.Л. Лічкова, Ф.А. Макаренка обґрунтовано та доведено роль рельєфу як глобального фактора у формуванні вертикальної гідродинамічної зональності підземних вод континентів Землі. Ф.А. Макаренко поставив завдання розчленовування стоку

підземних вод на рівні під впливом різних гіпсометричних положень річкових базисів дренажування.

Визначеність і точність вирішення багатьох гідрогеохімічних завдань як локальних, і регіональних багато в чому залежить від знання просторової структури фільтраційних потоків. А.А. Лукіним (1987) розроблена методика морфоструктурно-гідрогеологічного аналізу, заснована на виділенні на картах морфоструктур рельєфу Землі, підпорядкованих за їх порядками і зумовлює формування підземних вод. Мета методики морфоструктурно-гідрогеологічного районування - аналіз та прогноз регіональних та локальних закономірностей формування геофільтраційних потоків, контрольованих рельєфом Землі, а також аналіз та прогноз причиннообумовлених динамікою підземних вод гідрогеофізичних та гідрогеохімічних процесів та явищ.

З характером клімату, рельєфу та складу гірських порід пов'язана інтенсивність водообміну. Інтенсивність водообміну – складна функція кількості опадів, ступеня їх випаровування, характеру рельєфу, проникності гірських порід та ці фактори впливають на солоність вод (сумарна концентрація розчинених у воді солей – катіонний склад),

сприяють виносу (при інтенсивному) чи похованню (при уповільненому) продуктів взаємодії води з ґрунтами, гірськими породами, рудами.

Фізико-географічні чинники визначають типи географічного ландшафту, які відповідно до зональних змін з півночі на південь розташовані наступним чином: високогірний, гольцовий, тундровий (північний, середній, південний), тайговий (північний, середній, південний), сухі степи (північний, південний), пустельний (північний, середньоазіатський). Так само змінюються і типи ґрунтових вод. Так, Гармонов І.В. на території європейської частини колишнього СНД виділяє з півночі на південь: 1) зону $\text{HCO}_3\text{-Si}$ вод; 2) зону $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ вод; 3) зону переважання SO_4 та Cl вод; 4) підзону вод континентального засолення; 5) зону $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ вод гірських відкладень Криму

та Кавказу. Азональними є води карстових областей, масивів вивержених гірських порід, алювіальних відкладень, корисних родовищ копалин.

Важливою геохімічною характеристикою ландшафту, пов'язаною з формуванням хімічного складу вод, є загальна маса живої речовини, яка визначається кількістю біомаси (Б) та щорічної продукції (П) у ц/га та вимірюється у центнерах сухої речовини на гектар. Виділяють такі основні складові:

- 1) загальна;
- 2) зелена;
- 3) надземна;
- 4) підземна;
- 5) тварина.

Співвідношення між щорічною продукцією та біомасою (коефіцієнт Ж) відображені на рис. 7.2.

Спрямованість перетворення органічної речовини

Великі маси органічної речовини, що утворюються щорічно в результаті фотосинтезу, після відмирання піддаються різним видам біохімічного перетворення. Розрізняються чотири типи руйнування органічної речовини:

- 1) торфоутворення;
- 2) гниття органічних речовин;
- 3) гуміфікація органічних речовин;
- 4) сухе "тління".

Торфоутворення полягає у консервуванні органічних осадів у малозмінену вигляді з утворенням кислотних та стерилізуючих речовин в умовах пересичення водою та бідності мікроорганізмами.

Гноїння органічних речовин відбувається в анаеробних умовах з утворенням амінів, фенолів, H_2S , H_2 , CH_4 відновлених сполук заліза,

марганцю та інших елементів. У цьому середовищі нітрати відновлюються до аміаку та газоподібного азоту.

Гуміфікація органічних речовин проявляється в аеробних умовах за наявності зволоження, в результаті чого розкладання білків супроводжується амоніфікацією та нітрифікацією з утворенням азотної кислоти та її солей, відбувається окислення сірки та фосфору з утворенням сульфатів і фосфатів, вуглець окислюється до вуглекислоти, мінеральної речовини.

Сухе «тління» (згоряння) органічних речовин відбувається в умовах особливо сухого клімату при хорошому доступі кисню, низької вологості, але хорошому промиванні та зниженій активності ґрунтових організмів. Ґрунтові тварини здійснюють механічне та біохімічне руйнування органічної речовини. Гриби та бактерії завершують окислювальні процеси з утворенням простих окислених мінеральних солей, газів, особливо вуглекислого, та води. Реосинтез гумусу обмежений, ґрунти зазвичай малогумусні та світлозабарвлені. Ці явища особливо характерні для сухих та вологих саван.- Найважливішими продуктами біохімічного перетворення рослинних залишків є фульво- і гумінові кислоти. Важлива роль органічних кислот у тому, що вони утворюють комплексні сполуки з багатьма металами, чим різко підвищують їх міграційну здатність.

Серед кислот, що постійно присутні у підземних водах, вугільній кислоті належить особлива роль. В окремих випадках за рахунок вугільної кислоти може знизитись рН до 4,0-4,5. Джерелом вугільної кислоти в підземних водах не може бути лише атмосфера, де парціальний тиск вуглекислого газу дорівнює 101,5 Па, тоді як у підземних водах становить 103,2-102,8 Па, у річкових - 102,5 Па. Р. Гаррелс та Ф. Макензі відзначають, що, ймовірно, тиск CO_2 у водних потоках відображає умови динамічної рівноваги в процесі утворення CO_2 при окисненні органічних речовин у водах та безперервного виділення його в атмосферу. Разом з тим, можливо на окремих ділянках надходження CO_2 у води за рахунок метаморфогенних процесів. Основним

же постачальником CO_2 у води зони гіпергенезу є процеси окислення органічної речовини ґрунтових та підґрунтових горизонтів.

Біохімічне окиснення органічної речовини призводить до утворення досить великої кількості вуглекислого газу, який виступає основним кислотним агентом на шляху збільшення лужності розчинів і цим контролює характер взаємодії води з гірськими породами.

Проходячи через крони дерев і взаємодіючи з органічною речовиною ґрунтових горизонтів, що розкладається, атмосферні опади збагачуються такими біогенними елементами, як азот, сірка, хлор, бор, фосфор, бром.

Таким чином, своєрідність збагачення вод хімічними елементами при їх взаємодії з рослинним та ґрунтовим покривом дозволяє обґрунтувати біогенний етап формування хімічного складу вод. На цьому етапі відбувається збагачення вод вуглекислим газом, різноманітними органічними кислотами, біогенними елементами.

У межах ландшафту визначальну роль збагачення вод хімічними елементами має літологічна складова (літогенний етап формування вод).

Взаємодія вод з породоутворюючими мінералами гірських порід

Пройшовши біогенний етап формування хімічного складу, води вступають у взаємодію Космосу з гірськими породами. Основним джерелом надходження хімічних елементів у води є гірські породи, що розчиняються, середній склад деяких типів яких наведено в табл. 7.1.

Необхідно звернути увагу на співвідношення Al і Si у різних типах гірських порід, максимальний вміст зазначених компонентів відзначається у вивержених, глинистих та піщаних гірських породах. Співвідношення Na і K у гірських породах практично є рівним, тоді як у водах відзначається переважання натрію. У той самий час вміст Al у гірських породах майже 15 разів перевищує концентрації Na, у підземних водах ситуація зворотна Na значно більше, ніж Al.

Характер взаємодії вод з гірськими породами носить конгруентний характер (розчинення карбонатів, галоїдів, сульфатів та інших мінералів, що

повністю розчиняються) і інконгруентний характер (гідроліз алюмосилікатів, що супроводжується вторинним мінералоутворенням).

Порівняння хімічного складу гірських порід

Таблиця 7.1

Компонент и	Гірські породи				
	Вивержен і (у середньому)	Глинисті	Піщані	Вапняки	Усі осадові (у середньому)
SiO ₂	59,14	58,10	78,33	5,19	57,95
TiO ₂	1,05	0,65	0,25	0,06	0,57
Al ₂ O ₃	15,34	15,40	4,77	0,81	19,39
Cr ₂ O ₃	-	-	-	-	-
Fe ₂ O ₃	3,08	4,02	1,07	0,54	3,47
FeO	3,80	2,45	0,30	-	2,08
NiO	-	-	-	-	-
MnO	-	-	-	-	-
MgO	3,49	2,44	1,16	7,89	2,65
CaO	5,08	3,11	5,50	42,57	5,89
BaO	0,06	0,05	0,05	1,13	1,00
SrO	-	-	-	-	-
Na ₂ O	3,84	1,30	0,45	0,05	1,13
K ₂ O	3,13	3,24	1,31	0,33	2,86
H ₂ O	1,15	5,00	1,63	0,77	3,23
P ₂ O ₅	0,30	0,17	0,08	0,04	0,13
ZrO ₂	-	-	-	-	-
CO ₂	0,10	2,63	5,03	41,54	5,38
SO ₃	-	0,64	0,07	0,05	0,54
C	-	0,80	-	-	0,66

Перш ніж приступити до розгляду процесів взаємодії вод з гірськими породами, необхідно дати пояснення декільком поняттям.

Одиниці концентрації. Для вираження змісту компонентів у розчині прийнято використовувати такі одиниці концентрації, як *молярність* та *молярність*, які вживаються хіміками спеціально для сильнорозбавлених

водних розчинів. Можна користуватися і мольними частками, бо ця одиниця концентрації, мабуть, найбільше підходить для розчинів всіх типів.

Моляльність m виражається числом молей розчиненої речовини в 1000 г води; *формальність* f є числом молей в 1000 г розчину, а *молярність* M визначається числом молей розчиненої речовини в 1000 мл розчину. Для розведених водних розчинів різниця між m , f і M настільки мізерна, що в багатьох випадках нею можна знехтувати. Наприклад, при підрахунках зміни вільної енергії розбіжність у результатах, що виникає за рахунок цієї різниці, менша, ніж помилки у визначенні самих величин вільної енергії.

Відмінності та співвідношення між трьома перерахованими одиницями концентрацій визначаються такими виразами (вагу дано в грамах, об'єм у мілілітрах).

Концентрації, що виражаються у вигляді моляльності, формальності або мольних часток, мають ту перевагу, що їхнє цифрове значення не залежить від температури і тиску. Молярність розчину змінюється із зміною температури та тиску.

При фізико-хімічних процесах використовують такі поняття, як активність, або термодинамічна концентрація, речовини. Активність характеризує ефективну концентрацію реагенту чи продукту хімічної реакції. Величезні зусилля дослідників хімічних реакцій витрачені на виявлення співвідношень між концентраціями реагуючих речовин або продуктів реакцій, що визначаються на підставі складу системи, і активностями, що встановлюються термодинамічних властивостей цієї системи.

Стандартний стан будь-якої речовини визначається еталонними умовами, причому активність будь-якої чистої речовини в її стандартному стані вважається рівною одиниці. Залежно від поставленого завдання вибирається різний стандартний стан.

За стандартний стан *твердого* елемента або з'єднання зазвичай приймають чисту речовину за стандартних умов - 1 атм тиску та певної температури. Так, активність буває рівною одиниці і для $S_{\text{ромбіч}}$ 298,15 °, і

для Fe_2O_3 гематит 400° . Якщо величина тиску при цьому не вказується, мається на увазі, що він дорівнює 1 атм.

Стандартним станом *рідкого* елемента чи сполуки вважають чисту рідину за стандартних умов - 1 атм. тиску та певній температурі. Так, чиста рідка вода за даної температури і 1 атм. загального тиску знаходиться в стандартному стані і має активність, що дорівнює одиниці. Оскільки зазвичай вибирають температуру $298,15 = \text{K}$, тобто 25°C , то таку температуру іноді називають *табличною*.

Стандартний стан розчинених компонентів, наприклад $\text{Fe}^{2+}_{\text{вод}}$ або $\text{H}_2\text{SiO}_{4\text{вод}}$, визначають шляхом екстраполяції до активності, рівної одиниці, виходячи з поведінки нескінченно розведених розчинів (в останньому випадку поведінка розчиненого компонента ідеально, тобто його активність і концентрація чисельно рівні).

Активність позначається літерою a ; в індексі при ній наводиться хімічний символ цього компонента, наприклад $a_{\text{Fe}^{2+}}$, $a_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$. Крім того, на активність вказуватимуть квадратні дужки, що містять хімічний символ компонента $[\text{Fe}^{2+}]$, $[\text{Fe}_2\text{O}_3]$. Активність речовин у стандартному стані (активність, що дорівнює одиниці) позначається символом a° . Активність є безрозмірною величиною.

Одним із наріжних каменів вчення про рівноважні співвідношення між мінералами є *закон дії мас*. Вже давно встановлено, що напрямок реакції залежить від концентрації реагуючих речовин та продуктів реакції. Система вважається рівноважною, якщо швидкості перебігу реакції праворуч і ліворуч рівні. Після будь-якого тимчасового порушення системи, наприклад невеликої зміни температури або тиску, система повернеться у свій початковий стан, якщо температура і тиск стануть незмінними. У разі рівноважної системи співвідношення концентрацій реагентів і продуктів реакції визначається наступним чином: добуток активностей продуктів реакції, кожна з яких

зведена в ступінь, відповідну числовому коефіцієнту компонента, поділена на добуток активностей реагентів, кожна з яких зведена у відповідний ступінь, при цій температурі є величина постійна. Ця термодинамічна константа рівноваги змінюється в залежності від температури, але за будь-якої даної температури вона не залежить від загального тиску.

На жаль, цей простий, по суті, закон виражається у вигляді дуже громіздких рівнянь. Простіше кажучи, якщо в результаті реакції між b молями речовини В та c молями речовини С настає рівновага з продуктами реакції, представленими d молями речовини D та e молями речовини E, тобто якщо



$$K_{\text{реак}}^0 = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}, \quad (14)$$

де K – термодинамічна константа рівноваги

Лекція № 8. Формування хімічного складу води

Стандартна вільна енергія утворення $\Delta F_{\text{утв}}^0$

Якщо розглядати хімічні реакції з погляду зміни енергії, можна дати нове визначення рівноваги. Будь-яка система, що не перебуває в рівновазі, мимоволі зазнаватиме зміни зі звільненням енергії. На цій підставі рівноважний стан визначається ставленням

$$\Sigma \text{ вільна енергія продуктів реакції} - \Sigma \text{ вільна енергія реагентів} = 0, \quad (15)$$

якщо реагенти та продукти реакції знаходяться при однакових температурі та тиску.

Далі потрібно виявити співвідношення між зміною вільної енергії реакцій та константами рівноваги тих же реакцій, для чого необхідно знати величини вільної енергії різних речовин. При цьому достатньо знати лише величину стандартної вільної енергії утворення, тобто вільну енергію реакції, що призводить до утворення 1 моль речовин у їх стандартному стані зі стабільних елементів, що також перебували за стандартних умов.

Вважають, що стандартна вільна енергія утворення стабільної модифікації елемента у стандартному стані дорівнює нулю. Так, наприклад, дорівнює нулю стандартна вільна енергія утворення $S_{\text{ромбіч}} 298,15^\circ$. Зауважимо, що активність $S_{\text{монокл}} 298,15^\circ$ у стандартному стані дорівнює одиниці, але стандартна вільна енергія утворення цієї речовини не дорівнює нулю, оскільки вона не відповідає стабільній модифікації сірки при даній температурі.

Так само зручно прирівняти нулю стандартну вільну енергію утворення водневого іону у водному розчині.

Стандартна вільна енергія утворення позначається символом $\Delta F_{\text{утв}}^0$. Температура наводиться як додатковий індекс, наприклад $\Delta F_{\text{утв}}^0 T$ або $\Delta F_{\text{утв}}^0 t$. Зазвичай температура дається в градусах Кельвіна; якщо ж зазначена температура в градусах Цельсія, то вводиться додаткове позначення, наприклад $\Delta F_{\text{утв}}^0 298,15^\circ$ або $\Delta F_{\text{утв}}^0 25^\circ\text{C}$.

Стандартна вільна енергія реакції є сума вільних енергій утворення продуктів реакції в їх стандартному стані за вирахуванням суми вільних енергій утворення вихідних реагуючих речовин у їхньому стандартному стані:

$$\Delta F_{\text{реакції}}^0 = \sum \Delta F_{\text{утв продуктів реакції}}^0 - \sum \Delta F_{\text{утв реагентів}}^0 \quad (16)$$

Стандартна вільна енергія реакції зв'язана з константою рівноваги наступною рівністю:

$$\Delta F_{\text{реакції}}^0 = -RT \ln K, \quad (17)$$

R - (універсальна) газова стала, а T - абсолютна температура, K - константа реакції(див. рівняння 14)).

При $298,15^\circ$

$$\Delta F^0_{\text{реакції}} = -0,001987 \text{ ккал/град} \cdot 289,150 \cdot 2,303 \lg K \quad (18)$$

$$\Delta F^0_{\text{реакції}} = -1,364 \lg K \quad (19)$$

Дане співвідношення між $\Delta F^0_{\text{реакції}}$ і константою рівноваги є окремим випадком співвідношення між зміною стандартної вільної енергії реакції і активностями речовин, що беруть участь у реакції для рівноважної системи.

У більш загальному вигляді, що характеризує будь-яку хімічну реакцію .

$$\Delta F_{\text{реакції}} = \Delta F^0_{\text{реакції}} + RT \ln K, \quad (20)$$

де активності реагентів і продуктів реакції (виміряні при однаковій температурі) тепер відносяться до початкової та кінцевої активностям речовин, що беруть участь у даному хімічному перетворенні. Так як у відповідності з початковим визначенням $\Delta F_{\text{реакції}}$, де $a_B = a_C = a_D = a_E = 1$, вважаємо, що $\Delta F_{\text{реакції}} = \Delta F^0_{\text{реакції}} + RT \ln K$, то $\Delta F_{\text{реакції}} = \Delta F^0_{\text{реакції}}$. Якщо для даної реакції $\Delta F_{\text{реакції}} \neq 0$, то частка

$$Q = \frac{D^d \cdot E^e}{C^c \cdot B^b} \quad (21)$$

називається квотантом реакції Q на відміну константи рівноваги K.

Іонна сила. Поняття про іонну силу, запропоноване Льюїсом і Рендаллом, розкриває надзвичайно корисну закономірність, що дозволяє оцінити вплив активності кількох електролітів на даний електроліт у загальному розчині. Висловлюючись словами цих авторів, "для випадку розведених розчинів коефіцієнт активності даного сильного електроліту дорівнює коефіцієнту активності цього електроліту у всіх розчинах з тією ж іонною силою". Іонна сила I дорівнює

$$I = 0,5 \sum m z_i^2, \quad (22)$$

у якому m - моляльність, а z_i - заряд іона i у цьому розчині;
підсумовуються всі іони, позитивні та негативні.

Іонну силу природних вод можна розраховувати на підставі даних хімічного аналізу, оскільки ці дані виражаються в концентрації або основних іонів або розчинених солей.

Розглянемо приклад розрахунку іонної сили. У табл. 7.2 наводяться результати аналізу вод, взятих у районі нафтоносного поля Кат-Бенк у Монтані з так званого медісонського пісковика міссісіпського (нижньокам'яновугільного) віку.

Таблиця 7.2

Склад води з міссісіпського пісковика (мг/л)

Na^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	SO_4^{2-}	Cl^-	CO_3^{2-}	HCO_3^-
2187	39	57	232	1680	84	2850

Насамперед слід перевести результати аналізу, виражені в мг/л, у моляльність (табл. 7.3), користуючись рівнянням

$$\text{Моляльність} = \frac{C \cdot 10^{-3}}{\text{молекулярна вага}} \quad (23)$$

де C – концентрація компонента в мг/л.

Таблиця 7.3

Склад води з міссісіпського пісковика (моляльність)

Na^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	SO_4^{2-}	Cl^-	CO_3^{2-}	HCO_3^-
0,0951	0,00097	0,0023	0,00242	0,0474	0,0014	0,0467

Взявши значення моляльності для іонів у тому порядку, як вони розміщені в таблицях, отримаємо

$$I = 0,5 (0,0951 \cdot 1^2 + 0,00097 \cdot 2^2 + 0,0023 \cdot 2^2 + 0,0024 \cdot 2^2 + 0,0474 \cdot 1^2 + 0,0014 \cdot 2^2 + 0,0467 \cdot 1^2) = 0,109.$$

Поняття іонної сили корисне при порівнянні розчинів різного складу, оскільки дозволяє врахувати електростатичну взаємодію різнойменних іонів. Оскільки електростатична взаємодія іонів є функцією квадрата їх заряду, іонна сила є більш корисним критерієм поведінки розчину, ніж його концентрація. Хоча іонну силу не можна розглядати як панацею від усіх бід, проте з її допомогою можна уникнути помилок, пов'язаних із ігноруванням приватної взаємодії між складовими частинами розчину. При визначенні іонної сили, так само як і при визначенні розчинності, доводиться вдаватися до ряду припущень. При розрахунку іонної сили ми повинні знати головні іони, які є в розчині. Як і попередньому прикладі, передусім слід врахувати головні розчинені компоненти. Якщо шляхом теоретичних або експериментальних досліджень встановлено присутність та інших компонентів, їх також потрібно ввести до уваги значення іонної сили.

Загалом, головні компоненти природних вод досить добре відомі, так що значення іонної сили, обчислені за тим складом іонів, який дається звичайними хімічними аналізами, мало чим відрізняються від значень іонної сили, що отримуються при детальних дослідженнях.

Безперечно, наприклад, що вода з медисонського пісковика містить сліди бору та йоду, а також невеликі кількості калію. Але якщо і врахувати суму цих компонентів, то значення іонної сили зміниться не більше ніж на 1-2%.

Коефіцієнт активності та теорія Дебая-Хюккеля. Навіть у найбільш розведених розчинах електролітів заряджені іони відчують електростатичну взаємодію, що позначається на зниженні величини коефіцієнта активності. Це з кількісного боку пояснюється теорією Дебая-Хюккеля і кількома рівняннями, що з неї наступають, що має величезне значення для обробки експериментальних даних. Два такі рівняння розглядаються нижче.

Рівняння Дебая-Хюккеля, що визначає коефіцієнт активності індивідуального іона в розведених розчинах, виглядає так:

$$-\lg \gamma = (A \cdot z_i^2 \cdot \sqrt{I}) / (1 + a_i \cdot B \cdot \sqrt{I}), \quad (24)$$

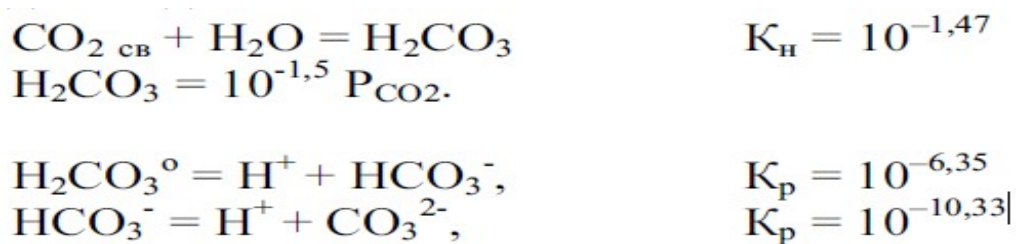
де A і B - характеристичні константи розчинника при даній температурі та тиску, a_i - множник, що залежить від ефективного діаметра даного іону в розчині, переважно визначається експериментальним шляхом, I - іонна сила.

Основними джерелами хімічних елементів у водах є карбонатні та алюмосилікатні породи.

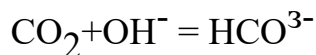
Розглянемо основні процеси взаємодії з карбонатними та алюмосилікатними породами.

Характер взаємодії вод із карбонатними мінералами можна оцінити на основі аналізу карбонатної рівноваги.

Карбонатна рівновага контролюється співвідношенням форм вуглецю у водах:



а також впливом вільної вуглекислоти яка утворюється в результаті розчинення кальциту групу OH^-



$$\Delta F_{\text{реакції}} = -10,41 \cdot \lg K = 7,63.$$

Для оцінки ступеня насиченості вод щодо карбонатних мінералів проводиться порівняння теоретичного добутку активностей елементів у розчині та фактичним добутком активностей, що виражається в співвідношенні:

$$A = \lg \frac{K}{Q}, \quad (25)$$

де K - константа реакції (теоретичний добуток активностей); Q – кватант реакції (фактичний твір активностей), A – індекс нерівноважності. $A = 0$ - у стані рівноваги, у недосичених розчинах $A > 0$, у пересичених - $A < 0$

Розглянутий вище спосіб оцінки насичення вод до вторинних мінералів є аналітичним.

Оцінити ступінь рівноважності вод з карбонатами можна і **графічним шляхом**, завдаючи відповідних даних на діаграму (рис. 7.3).

Положення точок над лінією рівноваги свідчить про пересичення вод відносно карбонатних мінералів, під лінією - про недонасиченість розчину відносно карбонатів.

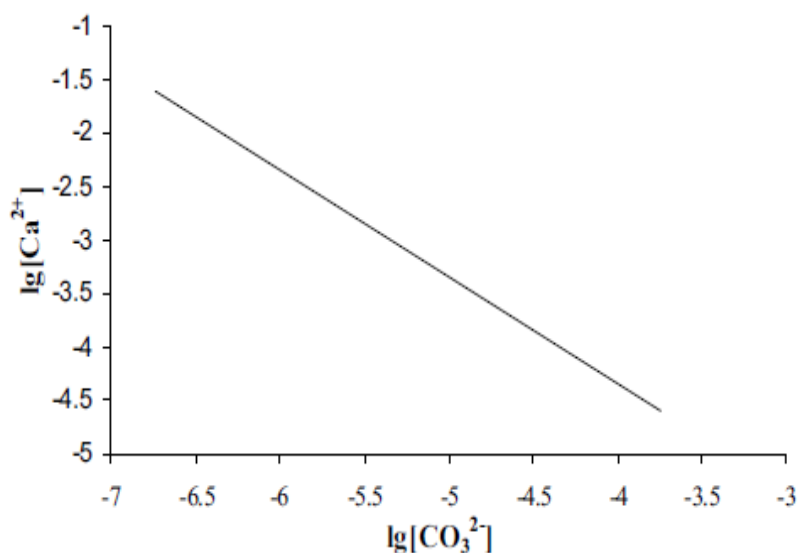
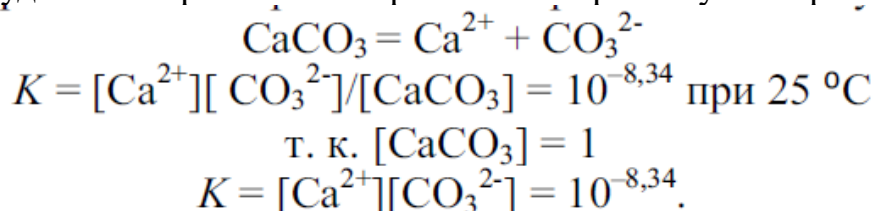


Рис. 7.3. Діаграма рівноваги з карбонатними мінералами при температурі 25°C

Для побудови лінії рівноваги на рис. 7.3 використовується реакція:



Завдаючи $[\text{Ca}^{2+}]$, виходячи з $[\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] = 10^{-8,34}$ отримаємо

$$[\text{CO}_3^{2-}] = 10^{-8,34}/[\text{Ca}^{2+}].$$

При взаємодії вод з карбонатами гідрокарбонатні кальцієві води з вмістом Са від 60 до 120 і більше мг/л та мінералізацією від 300 до 600 мг/л досягається насичення карбонатом кальцію при рН - 7,4,

$\text{Са} > 80 \text{ мг/л}$ та мінералізації $> 600 \text{ мг/л}$.

Реакції взаємодії вод з алюмосилікатними мінералами дуже різноманітні і можуть бути систематизовані за спрямованістю вторинного мінералоутворення. Процеси гіббситизації, каолінітизації та монтморилонітизації можна простежити за запропонованими нижче реакціями гідролізу анортиту та альбіту і т. д.

Оцінка ступеня насичення вод до вторинних алюмосилікатних мінералів проводиться аналітичним та графічним способом. Згідно з графічним способом дані по хімічному складу вод наносяться на діаграми полів стійкості мінералів, що розглядаються.

Перелічені співвідношення графічно зображено на діаграмі рис. 7.5, осями координат якої служать $\lg [\text{K}^+]/[\text{H}^+]$ та $\lg [\text{H}_4\text{SiO}_4]$. Серед багатьох цікавих закономірностей, які виявляються під час аналізу цієї діаграми, зазначимо такі. Склад значної частини підземних та річкових вод потрапляє у поле стійкості каолініту. Вміст кремнезему у цих водах, зазвичай, не виходить за межі концентрацій, характеризуючих розчинність кварцу і аморфного кремнезему (жирні точки). Слюда і каолінит видаються проміжними фазами в процесі бокситизації калієвого польового шпату. Асоціація каолініту з калієвим польовим шпатом, яка так часто встановлюється при дослідженні продуктів вивітрювання, нетабульна і виникає тільки внаслідок низької швидкості кристалізації кварцу при знижених температурах.

Необхідно зауважити, що при гідролізі алюмосилікатів, як і при інших реакціях вивітрювання, що спостерігаються в природі, завжди дотримується принцип електронейтральності системи, тобто кожен катіон врівноважується відповідним аніоном, що призводить до відсутності електрично заряджених

розчинів. Утворена в результаті реакцій гідролізу гідроксильна група OH^- насамперед вступає у взаємодію з вуглекислим газом, що знаходиться в розчині.



Парціальні тиски вуглекислого газу в підземних водах становлять 10^3 - 10^2 Па і концентрації HCO_3^- 10^{-4} - 10^{-2} моль/л, тоді як концентрації OH^- становлять лише 10^{-8} - 10^{-4} моль/л. Отже, більшість утворюються при гідролізі алюмосилікатів лужності нейтралізується або вуглекислим газом, або іншими кислотами органічного походження.

Таким чином, з представлених реакцій випливає, що як при розчиненні карбонатів, так і при гідролізі алюмосилікатів нейтралізація лужності вуглекислим газом, що утворюється при руйнуванні алюмосилікатних порід, джерелом якого є насамперед процеси мінералізації органічної речовини, призводить до зв'язування частини продуктів реакції гідролізу алюмосилікатів і до порушення гідролізу алюмосилікатів.

Хімічний склад природних вод, що формується при їх взаємодії з алюмосилікатними утвореннями, залежить від стадії та тривалості взаємодії системи вода-порода та визначається спрямованістю вивітрювання гірських порід, що нами розглядається далі. Тут же переважаючи для умов Алтай-Саянської області процеси взаємодії вод із породами наведено на розкриття нижче характеру геохімічної обстановки (середовища). Зокрема, важливо зрозуміти, що кількість катіонів, що переходять в розчин, врівноважена кількістю групи OH^- і HCO_3^- та їх співвідношення визначають кислотно-лужні властивості геохімічного середовища.

Лекція № 9. Характер геохімічної обстановки (середовища).

Геохімічне середовище характеризується трьома основними показниками - кислотно-лужними (величинами рН) та окислювально-відновними (величинами Eh) умовами, сумою розчиненої речовини (кількісним співвідношенням елементів-окислювачів та елементів-відновників).

Перш ніж перейти до характеристики геохімічної обстановки та причин її визначальних, слід зупинитися докладніше на основних показниках геохімічного середовища - рН та Eh.

Кислотно-лужні умови характеризуються величиною рН, яка є негативним логарифмом активності іонів.

водню в розчині: $\text{pH} = -\lg [\text{H}^+]$.

Виходячи з реакції дисоціації води



згідно із законом взаємодіючих мас стосовно реакції дисоціації води константа дисоціації K_d виражатиметься таким чином:

$$K_d = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}$$

Враховуючи, що H_2O - величина практично постійна (при кімнатній температурі ступінь дисоціації становить лише 10^{-7} моль/л, тоді як 1 л води міститься 55,5 молей), то за даної температури добуток активності іона водню та гідроксогрупи є величина постійна, що називається іонним добутком води K_{H_2O} :

$$K_{H_2O} = [H^+] \cdot [OH^-], \text{ при } T = 22^\circ C \quad K_{H_2O} = 10^{-14}$$

У водах, що мають нейтральну реакцію $[H^+] = [OH^-]$, концентрація кожного з іонів дорівнює 10^{-7} моль/л, відповідно $pH = -\lg 10^{-7} = 7$, у лужних водах $[H^+] < 10^{-7}$ моль/л, а в кислих $[H^+] > 10^{-7}$ моль/л.

За величиною pH підземні води можна розрізнити сильнокислі ($pH < 3$), кислі ($pH 3-5$), слабокислі ($pH 5-6,8$), нейтральні ($pH 6,8-7,5$), слаболужні ($pH 7,5-8,5$), лужні ($pH > 8,5$).

Кисотно-лужні умови значно впливають на міграційну здатність хімічних елементів. Так, сильно-і слабокислі води сприятливі для міграції халькофільних елементів: Cu, Zn, Cd, Ni, Co, Pb та ін, а в лужних водах рухомі W, Mo, U, As, Cr (аніоногенні елементи). Багато елементів рухомі у широкому діапазоні pH. Багато елементів рухомі у всіх середовищах: Li, Cr, Sr, Ba, J, Br.

Кисотно-лужна характеристика природних вод підпорядковується регіональним закономірностям, що виражаються у певній зональності, що відповідає зональності кліматичних поясів. Зональний характер кислотності на території колишнього СНГ найбільш повно показав А.І. Перельман на карті геохімічних типів водоносних горизонтів ґрунтових вод.

Разом з тим, природа pH багатьма фахівцями визначається надходженням у води HCO_3^- та CO_3^{2-} . С.Л. Шварцев (1978), детально

аналізуючи цю проблему, звернув увагу, що між HCO_3^- (отже, і сумою солей) і величиною рН існує складна залежність, контрольована величиною парціального тиску CO_2 (рис.7.6).

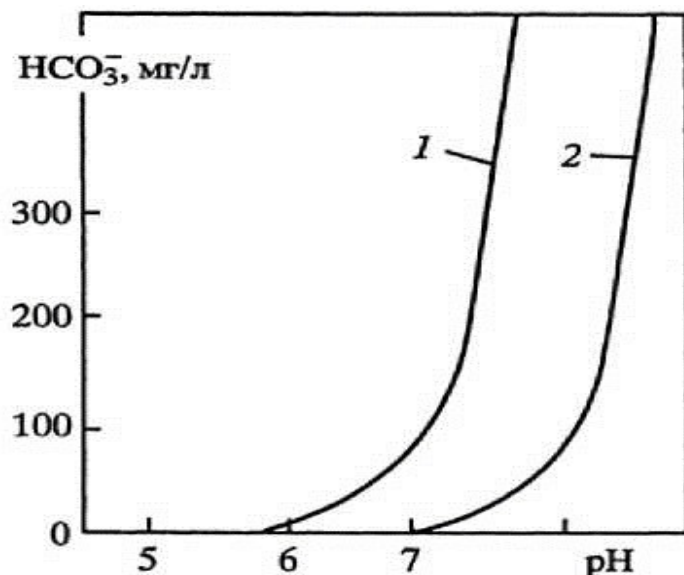


Рис. 7.6. Співвідношення між вмістом HCO_3^- і величиною рН розчину при P_{CO_2} , що дорівнює 10^3 (1) та 10^2 (2)

Аналіз рис. 7.6 показує, що при тому самому P_{CO_2} , чим більше HCO_3^- в розчині, тим вище його рН. У той же час при тому самому вмісті HCO_3^- чим вищий парціальний тиск CO_2 , тим нижче рН.

С.Л. Шварцевим встановлено, що значення рН підземних вод відбивають співвідношення, а чи не кількість утворених у системі лугів і кислот. У разі коли основним нейтралізатором лужності виступає CO_2 , величина рН визначається співвідношенням CO_2 , OH^- і HCO_3^- виходячи з реакції $\text{CO}_2 + \text{OH}^- = \text{HCO}_3^-$. При цьому OH^- , CO_2 та HCO_3^- коливаються в широких межах, тому що контролюються різними природними факторами:

1)сумарний вміст OH^- і HCO_3^- еквівалентно кількості переходять у розчин в результаті процесів гідролізу алюмосилікатів катіонів, тобто визначається спрямованістю та тривалістю взаємодії води з породою.

Зростання солоності води визначається зростанням вмісту в розчині катіонів, що вилуговуються з карбонатних і силікатних порід і практично еквівалентною кількістю іонів HCO_3^- , що утворюються при цьому; кількість CO_2 у системі визначається масштабами і спрямованістю перетворення органіки та (або) можливістю надходження його із зовнішнього джерела (атмосфера або глибокі шари земної кори).

Залежно від температури вод P_{CO_2} змінюється. Наприклад для вод, насичених щодо кальциту, $P_{\text{CO}_2} = -3,42 + 0,0077 \cdot T$, а ґрунтових вод, не насичених кальцитом, $P_{\text{CO}_2} = -1,97 + 0,04 \cdot T$, де T - це температура води.

Парціальний тиск вуглекислого газу змінюється залежно від кліматичних умов ландшафту. Порівняння цих умов показує, що збільшення солоності вод супроводжується зменшенням парціального тиску CO_2 .

Співвідношення між OH^- і HCO_3^- залежить від парціального тиску CO_2 і температури. За інших рівних умов - що вищий вміст розчині катіонів, то більше вписувалося OH^- і HCO_3^- , що з одного й тому ж P_{CO_2} веде до підвищення загальної лужності.

Отже, слабокисле середовище формується в умовах, коли в розчин переходить невелика кількість, запозичених з гірських порід катіонів (і їм відповідає низька концентрація OH^- і HCO_3^-), при високому P_{CO_2} і низькій температурі вод. Вміст інших солей у розчині істотної ролі не грають. Тому

слабокислими виявляються з одного боку ультрапрісні ґрунтові води, з другого - висококонцентровані розсоли басейнів з галогенними формаціями.

Найбільш лужними стають води в умовах тривалої взаємодії з ендегенними алюмосилікатами, з концентруванням у розчині високих значень катіонів та де одночасно характерні низькі парціальні тиски CO_2 .

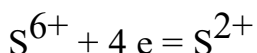
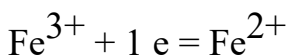
Окисно-відновний потенціал підземних вод - це показник ступеня окиснення або відновленості перемінновалентних компонентів у підземних водах (S, Fe, Mn, Cr, V, Ts, Mo, As).

Зміна валентності речовин визначається окислювально-відновними реакціями, які характеризуються напругою реакції, що виникає при цьому (ЕРС - електрорушійною силою).

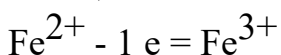
Величина E_h визначається наявністю в розчині іонів, що потенційно задають: елементів-окислювачів, здатних приймати електрони (Fe^{3+} , Mn^{4+}) і елементів-відновників, здатних віддавати електрони. Для зони гіпергенезу найважливішим окислювачем є кисень, а також усі хімічні елементи, здатні приймати електрони: тривалентне залізо, чотиривалентний марганець, шестивалентна сірка, шестивалентний хром та інші. Найважливішим відновником у водах зони гіпергенезу є органічна речовина, у тому числі й певні види бактерій, і всі елементи, здатні віддавати електрони - двовалентні залізо, сірка, марганець.

Приклади окисно-відновних реакцій:

Реакція відновлення (Fe^{3+} , S^{6+} , Mn^{4+} – окислювачі):



Реакція окиснення (Fe^{2+})



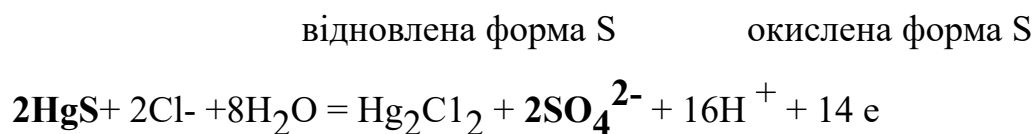
Для оцінки величини E_h використовується рівняння Нернста

$E_h = E_o + R \cdot T / F \cdot \ln([O_x] / [R_{ed}]) = E_o + R \cdot T / (n \cdot F) \cdot \ln K = E_o + 0,0592 \cdot \lg K / n$,
 (26) де E_h – потенціал, вимірюється в даних умовах; E_o - стандартний потенціал реакції - величина напруги реакції при активності речовин, рівних 1, визначається з рівняння:

$$E_o = \Delta F_{\text{реакц}}^0 / nF, \quad (27)$$

де $\Delta F_{\text{реакц}}^0$ - стандартна вільна енергія реакції; R - універсальна газова стала (0,001987 ккал/град); T - абсолютна температура, 298,95 K; n - число електронів, що у реакції; F - число Фарадея (23,06 ккал/в.г-екв); $[O_x]$ – концентрація окислених форм елемента; $[R_{ed}]$ – концентрація відновлених форм елемента; K – константа реакції.

Наприклад розглянемо реакцію окислення кіноварі з утворенням каломелі:



$\Delta F_{\text{утв}}^0$	-12,1 - 31,37 -56,69 -50,38 -177,78 0
---------------------------	---------------------------------------

$$\Delta F_{\text{реакции}}^0 = -50,38 + 2 \cdot (-177,78) - 2 \cdot (-12,1) - 2 \cdot (-31,37) - 8 \cdot (-56,69) = 134,52 \text{ ккал}$$

$$E_o = 134,52 / (14 \cdot 23,06) = 0,417 \text{ В}$$

$$E_h = E_o + R \cdot T / (n \cdot F \cdot \ln K) = 0,417 + 0,0592 \cdot \lg K / 14 = 0,417 + 0,0042 \cdot [\text{H}^+]^{16} \times [\text{SO}_4^{2-}]^2 / [\text{Cl}^-]^2$$

При заданих значеннях $[\text{SO}_4^{2-}] = 10^{-4}$ моль/л, $[\text{Cl}^-] = 10^{-3,55}$ моль/л, характерних для вод зони гіпергенезу, отримаємо:

$$\begin{aligned} E_h &= 0,417 + 0,0042 \cdot [\text{H}^+]^{16} \cdot 10^{-4 \cdot 2} / 10^{-3,55 \cdot 2} = 0,417 - 0,0042 \cdot 0,9 \cdot [\text{H}^+]^{16} \\ &= \\ &= 0,417 - 0,06 \text{ рН} \end{aligned}$$

Як видно з рівняння між E_h і рН існує зв'язок.

Відновна обстановка без сірководню (глеєва) характерна для вод, що не містять вільного кисню і багатих на органічні сполуки. Величина E_h зазвичай менше 0,4, іноді менше нуля. У разі глеєвої обстановки мікрокомпоненти

мають мінімальну валентність (до самородного стану, наприклад, мідь). В умовах відновлювального середовища ряд мікрокомпонентів утворює добре розчинні гумати (сполуки з органічними кислотами), що підвищують їх міграційну здатність. Підвищена міграційна здатність відзначається у заліза та марганцю. Однак деякі елементи в кислому середовищі утворюють комплексні з'єднання гуматів (у підстилці горизонту торфу). Глеєва обстановка типова для боліт тундрової, тайгової та лісостепової зон, а також для нижніх горизонтів підземних вод.

Відновна обстановка - з сірководнем характерна для глибоких горизонтів підземних вод при величині E_h нижче нуля, часто до 0,5 В. У цих умовах спостерігається осадження металів у вигляді сульфідів, що важко розчиняються.

В умовах активного водообміну зазвичай є вільний кисень і геохімічна обстановка є окислювальною. В умовах слабого водообміну кисень витрачається на окислення органічної речовини та елементів із змінною валентністю (Fe, Mn, As та ін.), та геохімічна обстановка є глеєвою. В окремих випадках, в умовах вкрай слабого притоку кисню та активної діяльності сульфатвідновлювальних бактерій, формується відновна сірководнева обстановка.

Таким чином, характер окислювально-відновної обстановки, так само як і кислотно-лужні властивості, визначається інтенсивністю водообміну та спрямованістю перетворення органічної речовини. Концентрація хімічних елементів (сума розчинених речовин) залежить від характеру процесів, що протікають в системі вода - гірська порода - руда.

Спрямованість вивітрювання гірських порід

Кожна стадія взаємодії води з гірськими породами характеризується утворенням продуктів вивітрювання певного складу. При цьому характер взаємодії води з гірськими породами не залишається постійним, а безперервно змінюється, у міру того, як відбувається накопичення в розчині

хімічних елементів і підвищення його лужності. Чим вище загальна мінералізація води, тим більше хімічних елементів, що звільняються під час руйнування первинних мінералів, зв'язується вторинними продуктами. Зокрема, важливо зрозуміти, що кількість катіонів, що переходять в розчин, врівноважена кількістю групи OH^- і HCO_3^- та їх співвідношення визначають кислотно-лужні властивості геохімічного середовища. Певній солоності і лужності розчину відповідає певний склад продуктів вивітрювання, що утворюються.

При вивченні взаємодії вод з карбонатними породами встановлено зональний характер явища насиченості вод карбонатами, зумовлений зрештою не літологічними, а кліматичними чинниками. На етапі еволюції складу вод, а саме, коли сума солей досягає 0,6 г/л, а $\text{pH} > 7,4$ підземні води насичуються карбонатами в межах не тільки карбонатних, а й алюмосилікатних порід в результаті їх руйнування.

Розглядаючи характер рівноваги води з алюмосилікатами, С.Л. Шварцев встановив ряд діаграм рівноваги найпоширеніших породоутворюючих мінералів (первинних і вторинних). Загальний зв'язок складу вод і спрямованість вивітрювання гірських порід у різних ландшафтах добре простежується на діаграмі системи $\text{HCl-H}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-CO}_2\text{-CaO-SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ при $t = 25^\circ \text{C}$ і $[\text{H}_4\text{SiO}_4] = -3,5$ з нанесенням даних по складу вод в координатах $\lg[\text{Ca}^{2+}] / [\text{H}^+]^2$ і $\lg[\text{Na}^+] / [\text{H}]$ (рис. 7.9).

На ній відображена картина повного насичення карбонатом кальцію лужних вод степових та лісостепових ландшафтів та неповного нейтральних та слабокислих вод лісових та гірських ландшафтів (рис. 7.9). Ті та інші води залишаються ненасиченими до первинних алюмосилікатів. Більш того, насичення вод первинними алюмосилікатами, зокрема анортитом, неможливе, доки не буде досягнуто карбонатної рівноваги. Отже, на шляху встановлення рівноваги води з первинними алюмосилікатами встає

карбонатний бар'єр, який перешкоджає накопиченню Са в розчині, сприяє збереженню нерівноважного стану води з алюмосилікатами.

Навіть після досягнення в розчині карбонатної рівноваги вода залишається агресивною до алюмосилікатів і продовжує їх руйнувати, але при цьому Са переходить в осади у вигляді карбонатів. Інші катіони, зокрема, Na продовжують накопичуватися. Ось чому на певній стадії еволюції складу природних вод замість Са в розчині починають домінувати Na і з натрієво-кальцієвих вод вони переходять у кальцієво-натрієві.

Пропорційна залежність накопичення Са та Na на перших етапах еволюції їх складу після досягнення карбонатної рівноваги порушується. При цьому вже на перших стадіях взаємодії води з алюмосилікатними породами досягається рівновага з продуктами вивітрювання.

Так, у північних районах у сучасних геохімічних умовах вивітрювання алюмосилікатів супроводжується утворенням переважно каолінітів та гідрослюди, рідше – монтморилоніту та гіббситу. У регіональному плані ступінь рівноваги вод із вторинними алюмосилікатами збільшується від північної тайги до степових рівнин.

В межах одного ландшафту спостерігається підвищення ступеня рівноваги вод по відношенню до вторинних алюмосилікатів від вод з малою мінералізацією (верховодки) до вод з більш високою мінералізацією (грунтових вод зон розривних порушень) і, відповідно, збільшенням глибини проникнення вод.

Отже, ми підійшли до пояснення основних моментів формування хімічного складу вод.

1. Катіонний склад води являє собою різницю між складом порід, що руйнуються, і продуктів їх вивітрювання, тобто визначається складом і спрямованістю перетворення водовміщаючих порід.
2. Що стосується аніонного складу вод, то, як у межах хімічного та біогенного генезу (карбонати, сульфати, хлориди, фосфати і т. д.), він визначається складом порід, що вміщують. У межах алюмосилікатів аніонний

склад не залежить від типу порід, а є продуктом дисоціації самої води при гідролізі алюмосилікатів (гідроксильна група OH^-) $\text{H}_2\text{O} = \text{H}^+ + \text{OH}^-$ хімічно пов'язаний з кінцевим продуктом мінералізації органічної речовини (CO_2) $\text{OH}^- + \text{CO}_2 = \text{HCO}_3^-$. Таким чином, води за своїм складом є гетерогенними, оскільки вони запозичують елементи різних складових верхньої частини земної кори (гірські породи, органічні речовини, гази) на різних етапах його формування. Виявлені особливості формування складу вод становлять основу ще нерозробленої геохімічної генетичної класифікації вод.

Завершуючи розгляд основних факторів формування хімічного складу вод та їх супідрядності, констатуємо, що безпосередньо склад і, відповідно, продукти вивітрювання визначаються характером геохімічного середовища, середовище – співвідношенням масштабів утворення лужності та кислотності, лужність – обсягом вивітрювання порід, кислотність – масштабами та спрямованістю перетворення органічної речовини.

Вплив основних факторів формування хімічного складу підземних вод враховується під час поділу даних гідрогеохімічного випробування на однорідні гідрогеохімічні сукупності вод у процесі обробки гідрогеохімічної інформації. При цьому вибірки складаються окремо для кожної ландшафтно-геохімічної зони за типами вод з урахуванням літологічного складу відкладень, що вміщують, типів геохімічного середовища, стадії взаємодії вод з гірськими породами.

Особливості формування вод зон рудної мінералізації

Процес збагачення вод хімічними елементами дуже складний залежить від багатьох чинників, деяких із яких ми зупинимось докладніше.

Вплив кларків на геохімічні властивості елементів, їх кількість, поширення. Ступінь збагачення вод хімічними елементами, поведінка елементів при переході з твердого стану в розчинний залежить насамперед від їхнього кларку і хімічних властивостей, а також від форм знаходження в

мінералах і рудовмісних породах і переважаючих процесів взаємодії вод з рудами.

Згідно з основним геохімічним законом В.М. Гольдшмідта, абсолютна кількість елементів у геохімічних середовищах (тобто кларки) залежить від будови атомного ядра (ядерні властивості - стійкість ядер, вміст у них невеликої парної кількості протонів і нейтронів, особливо кратне 4), а розподіл елементів, пов'язаний з їх міграцією, від наружних електродів(будова наружної оболонки атома).

Між кларками (поширеністю) та розподілом хімічних елементів спостерігається взаємна обумовленість, але все ж таки провідне значення для кларків мають ядерні властивості елемента.

Для хімічно подібних елементів різноманітність міграції (числа мінеральних форм, числа генетичних типів родовищ, числа геохімічних бар'єрів, на яких він формується і т. д.) зменшується зі зменшенням кларку: Cs менше, ніж Na, Se менше, ніж S.

Важливість обліку кларкових значень під час аналізу поведінки хімічних елементів певної групи можна простежити з прикладу S і Se.

Якщо, вивчаючи поведінку цих елементів, взяти для дослідів розчини з рівними молярними концентраціями сполук, то можна виявити близькість властивостей S і Se: їхню однакову полівалентність (S^0 , S^{2-} і т. д., Se^0 , Se^{2-} і т. д.), існування сполук аналогів з воднем, сульфідів і селенідів(H_2S і H_2Se), сульфатів і селенатів (солі H_2SO_4 і H_2SeO_4) і т.д. Натомість у земній корі роль цих елементів різна і це пояснюється насамперед високим кларком S ($4 \cdot 10^{-2} \%$) та низьким Se ($5 \cdot 10^{-6} \%$).

Справді, S - провідний елемент багатьох процесів, селен немає. Сірководневий геохімічний бар'єр грає визначальну роль, обумовлюючи утворення колчеданних руд, формування родовищ Cu, Pb, Zn та інших металів, осадження піриту в осадах. Селеноводневий бар'єр немає істотного

значення. Для S - характерна мінеральна форма, для Se - немінеральна і т. д. Інакше кажучи, геохімія S і Se має менше загальних рис, ніж їх хімія, те ж спостерігається для Na і Cs, Ca і Ra, Si і Ge.

- 1) *Вплив форми знаходження хімічних елементів у гірських породах та рудах на збагачення вод металами.* Здатність елемента до міграції великою мірою залежить від форми його перебування у цій системі. В.І. Вернадський запропонував розрізняти чотири основні форми знаходження хімічних елементів у земній корі: гірські породи та мінерали (у тому числі природні води та гази);
- 2) жива речовина;
- 3) магми (силікатні розплави);
- 4) розсіювання.

Кожна група розчленовується на підгрупи, типи, класи і т. д. Так, у першій групі різко різняться водні розчини і кристали (мінерали), причому в останніх форми знаходження елементів також неоднакові - розрізняються мінеральний, безмінеральний, концентрований та розсіяний види існування елементів у кристалах.

Поки хімічний елемент знаходиться в кристалічній решітці, його індивідуальні властивості (внутрішні фактори міграції) часто не виявляються. Так, відомо, що K і Na дають легкорозчинні сполуки, що дає підстави припускати їхню енергійну водну міграцію. Однак, якщо до складу ортоклазу, а Na - альбіту, тобто мінералів, стійких до вивітрювання в сухому кліматі, інтенсивність міграції K і Na в цих умовах визначатиметься не їх властивостями, а швидкістю руйнування кристалічної решітки польових шпатів. В одній і тій же системі, при однакових зовнішніх факторах (P, T, pH і т. д.) міграція Na, що входить до складу альбіту $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}$, егірину - Na, $\text{Fe}[\text{Si}_2\text{O}_6]$, галіта - NaCl буде різною. Аналогічно різна інтенсивність міграції сульфідної та сульфатної сірки (FeS_2 і FeSO_4), окисного, силікатного, фосфатного та іншого Fe і т. д.

Важливе значення для переходу елемента в розчин з руд має парагенезис складових мінералів. Наприклад, окислення полісульфідних руд, а отже, і надходження металів у води відбувається значно активніше, ніж моносулфідних.

Експериментально доведено, що сульфіди сурми, миш'яку сприяють зростанню розчинності золота в лужних та слаболужних розчинах з низьким вмістом сульфідної сірки. Крім того, у полімінеральних сульфідних рудах: поліметалевих (свинцево-цинкових та мідноцинкових), сульфідно-нікелевих, мідно-молібденових і т. д. - можуть протікати процеси електрохімічного розчинення, сприяючи збагаченню вод металами. На рудопроявах, де рудна мінералізація представлена виділенням самородних платиноїдів, розсіяних у масі силікатних порід, формування гідрогеохімічних ореолів Pt і Pl не характерне. Разом з тим очікується присутність їх у водах родовищ, де платиноїди тісно пов'язані з сульфідними мінералами, при окисленні яких утворюються сполуки, здатні переводити платину та паладій у розчини.

Вивчення розподілу елементів у межах родовищ показало також, що концентрації металів у водах залежить від кількісних характеристик вмісту металів у рудах. Це виявляється у тому, що найвищі концентрації металів у водах характерні для рудних ділянок (рудних зон, тіл).

Отже, щодо геохімічних систем необхідно враховувати кларки елементів, хімічні властивості елементів, параметри середовища міграції, форми знаходження елементів у цій системі. З цими характеристиками властивостей елементів пов'язана загалом розчинність мінералів у водах.

Розчинність мінералів та основні процеси взаємодії вод із рудними мінералами. Під розчинністю мінералів розуміється концентрація в насиченому розчині за даними Т і Р. Насичений розчин - розчин, що у рівновазі з розчиненим речовиною. У міжнародній системі одиниць розчинність вимірюється моль/л (молярна концентрація), в технічних додатках часто г/л. Більшість природних мінералів (силікати, оксиди, сульфіди, самородні метали) мають низьку розчинність. Висока розчинність

характерна для галоїдних сполук – хлоридів, багатьох сульфатів та деяких інших менш поширених мінералів (табл. 7.4). Абсолютно нерозчинених мінералів немає. З підвищенням температури розчинність більшості мінералів зростає. Для характеристики важкорозчинних сполук служить показник «добуток розчинності» ДР (добуток молярних концентрацій іонів даного мінералу його насиченому розчині).

Якщо в рівноважних сильно розведених розчинах молекули розчиненої речовини повністю дисоційовані, розчинність мінералів визначається залежністю: $C \text{ моль/л} = \sqrt{\text{ДР}}$, де C - розчинність мінералу, ДР - добуток розчинності.

У загальному випадку, у стані справжніх розчинів можуть переважати недисоційовані молекули. Для розрахунків із ДР необхідно знати константи дисоціації та реальні форми знаходження елементів у природних водах. Зокрема, вміст рудних елементів у природних водах вище за визначений ДР їх найголовніших сульфідів та стійких вторинних мінералів можливий у зв'язку з утворенням комплексних неорганічних сполук з різними лігандами та металоорганічних сполук підвищеної розчинності.

Таблиця 7.4.
Розчинність деяких мінералів

Мінерал	моль/л	г/л	Примітка
Галіт NaCl	6,13	358,5	20 °C
Сільвін KCl	4,60	343,2	
Бішофіт $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	8,22	1670,0	
Кальцит CaCO_3	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	-
Сода $\text{NaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	3,24	928,0	
Бікарбонат цинку $\text{Zn}(\text{HCO}_3)_2$	$3,74 \cdot 10^{-3}$	0,7	180 °C
Бікарбонат свинцю $\text{Pb}(\text{HCO}_3)_2$	$4,25 \cdot 10^{-4}$	0,14	
Смітсоніт ZnCO_3	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$2,1 \cdot 10^{-2}$	18-20°C
Церусит PbCO_3	$3,9 \cdot 10^{-7}$	$1,04 \cdot 10^{-4}$	18-20°C

Гіпс $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$1,39 \cdot 10^{-2}$	2,4	0 °C
Барит BaSO_4	$1 \cdot 10^{-5}$	$2,33 \cdot 10^{-3}$	
Тенардіт Na_2SO_4	1,34	190,0	
Мірабіліт $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	5,96	1920,0	30 °C
Епсоміт $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	2,88	710,0	-
Мелантерит $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0,946	263,0	18-20 °C
Госларит $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	1,85	531,2	
Моренозит $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0,979	274,8	
Біберіт $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0,946	265,8	
Халькантит $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0,790	172,0	
Англезит PbSO_4	$1,35 \cdot 10^{-5}$	0,041	-
Повеліт CaMoO_4	$5,60 \cdot 10^{-5}$	0,0112	
Вульфеніт PbMoO_4	$3,00 \cdot 10^{-8}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$	
Флюорит CaF_2	$1,65 \cdot 10^{-4}$	0,016	

Зазвичай вміст елементів у водах значно нижчий, ніж можна було б очікувати, виходячи з добутку розчинності нестійких у природній обстановці вторинних сульфатів тих же металів у зв'язку з хімічними обмінними реакціями, осадженням гідрооксидів і сорбцією. При формуванні накладених сольових ореолів ці процеси ведуть до закріплення рудних елементів у твердій фазі.

ДР завжди для цієї Т і Р. З цього випливає правило розчинності: додавання до сольового розчину іншої більш розчинної солі, що має іон, однойменний з іоном першої, знижує розчинність першої солі (тобто переважає більш розчинна). Розчинність CaF_2 знизиться, якщо до розчину додати CaSO_4 . Розчинність англезиту PbSO_4 особливо низька у зв'язку з достатком сульфатів CuSO_4 , ZnSO_4 . Останні як би оберігають англезит від розчинення. Після вилуговування інших сульфатів розчинність англезиту може підвищуватися.

До добре розчинних речовин це правило добутку розчинності кількісно не застосовується, ним можна користуватися при розчинності мінералу у воді менше 0,01 моль/л (приблизно менше 1 г/л). Більшість же мінералів мають меншу розчинність, що і визначає велике значення цього правила в геохімії. Знаючи вміст у розчині одних іонів, за допомогою добутку розчинності ДР можна орієнтовно визначати концентрацію інших іонів. $ДР = const$.

Таблиця 7.5

Добуток розчинності ДР деяких хімічних сполук (при температурі 25 °С)

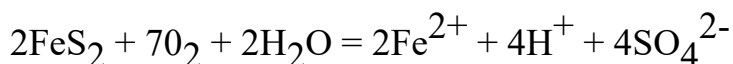
Сульфіди		Сульфати		Карбонати		Гідроокисли	
HgS	4- 10 ⁻⁵⁸	BaSO ₄	1,1 10 ⁻¹⁰	H g ₂ CO ₃	9-10 ⁻¹⁷	Fe(OH) ₃	4- 10 ⁻³⁸
CuS	8- 10 ⁻³⁷	PbSO ₄	2-10 ⁻⁸	PbCO ₃	1,5- 10 ⁻¹³	Fe(OH) ₂	4,8- 10 ⁻¹⁶
NiS	1,4- 10 ⁻²⁴	H g ₂ SO ₄	5-10 ⁻⁷	ZnCO ₃	6-10 ⁻¹¹	Mg(OH) ₂	5 • 10 ⁻¹²
PbS	1- 10 ⁻²⁹	CaSO ₄	6,1- 10 ⁻⁵	CaCO ₃	4,8- 10 ⁻⁹		
ZnS	8- 10 ⁻²⁶			BaCO ₃	8-10 ⁻⁹		

Формування хімічного складу підземних вод на ділянках рудних родовищ визначається сірчаноокислотними, окисними, а також вуглекислотними та гідролітичними процесами.

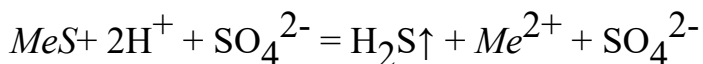
Сірчано-кислотне вивітрювання характерно для родовищ сульфідного типу - мідноколчеданих, поліметалічних та ін.

Розчинність моносульфідів (сфалериту, галеніту, кіноварі та ін.) у воді дуже невелика і не перевищує тисячних часток міліграма на літр. Вона

підвищується у дисульфідів (піриту, марказиту, арсенопіриту, молібденіту), які дають при розчиненні в окисній обстановці вільну сірчану кислоту:



Сірчана кислота переводить сульфідів в сульфати:



Цим самим інтенсифікуються процеси розкладання сульфідів та винесення продуктів їхнього руйнування.

Оскільки сульфідні тіла, як правило, містять сульфідів заліза та міді, то схема перетворення хімічного складу підземних вод на ділянках сульфідних родовищ приблизно однакова. У результаті підземні води збагачуються сірчаною кислотою, сульфатами металів та сірководнем. Тріщинно-грунтові води зони окислення набувають наступних основних особливостей:

- 1) підвищений вміст сульфат-іону;
- 2) кислу реакцію;
- 3) підвищені концентрації металів;
- 4) збільшену мінералізацію;
- 5) високі значення окисно-відновного потенціалу Eh (до кількох сотень мілівольт);
- 6) знижені концентрації гідрокарбонат-іону, аж до його повного зникнення з розчину, і накопичення вуглекислоти;
- 7) відповідний біоценоз мікрофлори, що супроводжується активною діяльністю залізобактерій та деяких груп тіонових бактерій, що беруть участь в окислювальних процесах;
- 8) іноді трохи підвищену температуру (на кілька градусів порівняно з тлом), оскільки реакції окиснення сульфідів проходять із виділенням тепла.

Ступінь прояву зазначених вище особливостей підземних вод залежить від стадії окислення сульфідних родовищ.

На початкових стадіях сульфідні та інші гіпогенні мінерали тільки починають змінюватися, новоутворень мало, і вони представлені переважно продуктами окислення та розчинення сульфідів сульфатами, а також деякими оксидами та гідрооксидами.

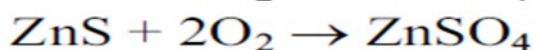
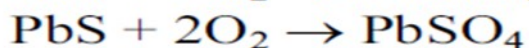
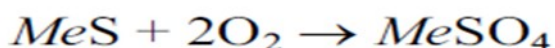
Серединні стадії характеризується переважанням супергенного матеріалу над гіпогенним. Більшість сульфідів окислено, але частина їх ще є у рудах.

Сульфатів у розчинах та твердій фазі досить багато. Поряд з ними розвиваються карбонати, оксиди, гідроокисли, силікати та ін.

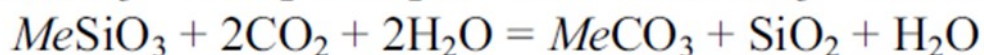
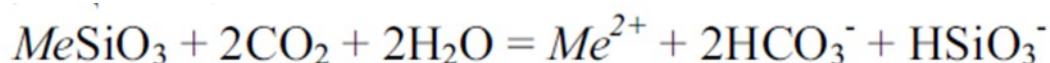
На кінцевих стадіях сульфідів майже немає, SO_4 у водах майже зникає. Головне значення набуває CO_3 , SiO_2 і т. д. Сульфати замінюються карбонатами, силікатами та іншими кисневими сполуками, що не містять сірки. Винесення важких металів відбувається у вигляді $\text{Me}(\text{HCO}_3)_n$.

Найбільш помітні зміни складу підземних вод спостерігаються на серединних стадіях окислення сульфідних тіл і приурочені до їх верхніх підзон. З глибиною підземні води втрачають багато специфічних рис.

Процеси **кисневого окислення руд** та мінералів, ширше поширені проти сірчаноокислотними. В результаті цих процесів не утворюється вільна сірчана кислота, а накопичуються вторинні кисневмісні солі металів:

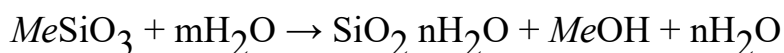


Вуглекислотне вивітрювання характерно для родовищ нессульфідних руд. Схематично ці процеси можуть бути показані наступними реакціями:



Найбільш сприятливі умови для міграції металів виникають у силікатних породах. Зменшення вмісту вільної вуглекислоти призводить до випадання в осад карбонату кальцію, а разом з ним і багатьох металів.

Гідролітичне розкладання руд є головним геохімічним процесом в районах розвитку «безвуглекислих» вод із дуже малою мінералізацією. Такі умови спостерігаються переважно у гірських областях.



Дуже сприяють нагромадженню металів у водах процеси електрохімічного розчинення. Сульфідне рудне тіло є складним електродом, що складається з окремих мінеральних електродів, що мають відносно позитивні та негативні значення електродного потенціалу. За зменшенням величини стандартного електродного потенціалу встановлено такий ряд сульфідів: марказит, пірит, ковеллін, халькопірит, арсенопірит, борніт, халькозин, пірротин, галеніт, петландіт, шмальтин, молібденіт, сфалерит.

З інших процесів, що впливають формування хімічного складу вод у районах рудної мінералізації, слід зазначити осмотичні, кріогенні і мікробіологічні процеси.

Осмотичні процеси розвиваються при контакті розчинів різних концентрацій через напівпроникну перегородку, що пропускає молекули розчинника, затримуючи молекули розчиненої речовини. Роль такої перегородки можуть виконувати тканини живих організмів. Різновидами осмосу є термоосмос (рух води у плівках під впливом різниці температур) та капілярний осмос (пересування води у капілярах внаслідок різниці концентрації на різні відстані від поверхні розділу вода-мінерал). Останній має велике значення, особливо для глинистих порід. Так, при значній різниці концентрації розчину з обох боків шару глини вода з області з малим напором може фільтруватися в область з великим напором. Внаслідок осмосу концентрації солей у водах збільшуються.

Осмотичні процеси є однією з причин різної дальності міграції рудних компонентів, зональності гідрохімічних ореолів та потоків розсіювання.

В умовах багаторічної мерзлоти міграція рудних компонентів обумовлена насамперед впливом на рудні сполуки тонких плівок води, що адсорбуються на поверхні порід і не замерзають за дуже низьких негативних температур. Ця волога хімічно активна і може пересуватися під впливом термодифузійного ефекту. Як відомо, в холодну пору року відбувається промерзання діяльного шару, а в теплий період - його прогрівання, що викликає утворення спрямованих потоків плівкових вод. Адсорбовані іони, що переходять в розчин, переміщається до холодного фронту: взимку догори, виносячи при цьому компоненти з верхньої зони багаторічних порід, а влітку вниз по потоку.

Здатність іонів до кріогенної міграції тим більше, що менше валентність і радіус іона.

Лекція № 10. Водна міграція хімічних елементів. Геохімічні бар'єри.

Хімічні елементи можуть мігрувати у зависній, колоїдній та розчиненій формах. Поділ на форми відбувається здебільшого за розміром частинок, проте це питання в сучасній літературі залишається досить дискусійним.

Частинки, що мігрують у виваженій (механічній) формі, мають розміри більше 10^{-6} м. У цій формі переносяться найбільш стійкі мінерали, що присутні в породах у тонкодисперсному вигляді (золото, сурьма та ін.).

Колоїдні частинки мають розміри від 10^{-6} до 10^{-9} м і утворюються при диспергуванні та з'єднанні молекулярних частинок. Це проміжна форма між кристалічним станом речовини та справжнім розчином.

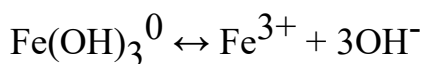
Сполуки кремнію, алюмінію, титану, марганцю, заліза (приблизно 84% літосфери) погано розчиняються та утворюють колоїдні осади (золі, гелі). Більшість сполук елементів Mn, As, Zr, Mo, Ti, V, Cr, Th мігрує в колоїдній формі. Велика частка міграції у колоїдній формі Cu, Zn, Pb, Ni, Co, Sn. Колоїди сорбують іони та молекули з розчинів. Головними сорбентами є гумусові речовини, мінеральні колоїди (глина, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, MnO_2 та ін.).

Розчинена форма міграції характеризується розміром частинок менше 10^{-9} м. При цьому міграція може відбуватися у вигляді нейтральних молекул, простих, складних та комплексних іонів. Нейтральні молекули неорганічних сполук утворюються при взаємодії різнозаряджених іонів (ZnSO_4 , CuCl_2 , CuSO_4 , ZnCl_2 , HgCl_2 , NiSO_4 , CaCl_2 , FeCl_3 , MnSO_4 та ін.).

Недисоційовані молекули поширені у водах і є однією з найважливіших форм міграції.

Так, за розрахунками С. Брусиловського, у насиченому розчині гіпсу при 5°C недисоційованих молекул CaSO_4 у 2,5 рази більше, ніж іонів Ca^{2+} .

У нейтральних водах на 1 іон Fe^{3+} припадає $3 \cdot 10^5$ іонів $\text{Fe}[(\text{OH})]^{2+}$, $6 \cdot 10^6$ іонів $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ та $9 \cdot 10^6 \text{Fe}(\text{OH})_3^0$.



У нейтральних водах концентрація Fe^{3+} становить 10^{-16} - 10^{-18} моль/л.

Нейтральні органічні комплекси (сполуки металів з органічними кислотами) погано вивчені, та їх роль міграції металів, особливо у ґрунтово-покривних відкладеннях, певне, дуже велика.

Серед іонних форм міграції елементів виділяються прості іони, наприклад, Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , складні іони, наприклад, MoO_4^{2-} , AsO_4^{3-} , WO_4^{2-} , і комплексні іони. Залежно від фізико-хімічної обстановки іони можуть міняти свій знак. Наприклад, цинк, мідь, свинець, нікель мігрують у кислих водах як простих позитивних іонів, а слабокислих і лужних водах - як негативно заряджених чи нейтральних комплексних сполук.

Комплексні сполуки є найпоширенішою формою міграції. Вони утворюються при взаємодії іонів металу-комплексоутворювача з полярними молекулами або іонами протилежного заряду. Хімічні зв'язки, що при цьому виникають, не обумовлені утворенням нових електронних пар. Центральне місце в комплексному поєднанні займає позитивний іон-комплексоутворювач. Безпосередньо навколо нього розміщено чи координовано кілька полярних молекул чи негативних іонів, *названих аддендами* (лігандами).

З численних аніонів-комплексоутворювачів (аддендів, лігандів), поширених у природних водах, найбільший інтерес при розрахунку форм міграції представляють іони Cl^- , SO_4^{2-} , тіосульфати, HCO_3^- , CO_3^{2-} , OH^- , Br^- , I^- , F^- , і іони фосфорної кислоти.

Наприклад, шестивалентний уран у розчинах утворює складний катіон ураніл UO_2^{2+} , який дає гідроксокомплекс або входить до складу комплексів аніонів. Залежно від pH можуть бути присутніми UO_2^{2+} , $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2^{2-}$, $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ та інші іони, а також недиссоційовані молекули та $(\text{OH})_4^0$. Карбонатні іони, подібні до уранових, утворюють Cu , Ag , Y , та ін.

Особливу групу комплексних сполук представляють звані хелати, у яких молекули органічного речовини хіба що захоплюють неорганічний іон (відомі для Fe, Zn, Mn, Cu та інш.).

У зоні гіпергенезу поширені органічні кислоти – гумінові, фульвокислоти. Це слабкі багатоосновні кислоти, що також дають сполуки типу хелатів.

Для характеристики ступеня стійкості комплексних сполук використовується константа стійкості, яка, наприклад, для урану дорівнюватиме $[UO_2(CO_3)_3]^{4-}/[UO_2^{2+}][CO_3^{2-}]_3 = 10^{189}$. Її обернена величина - константа нестійкості в цьому випадку дорівнює $[UO_2^{2+}][CO_3^{2-}]/[UO_2(CO_3)_3]^{4-} = 10^{-189}$.

У водному розчині комплексне з'єднання повністю дисоціює на комплексний іон та іони зовнішньої сфери (протиіони).

Методика розрахунку неорганічних форм знаходження елементів як тієї чи іншої сполуки передбачає визначення молярних концентрацій того чи іншого комплексу шляхом вирішення систем рівнянь, складених даних типових аналізів вод відповідно до закону діючих мас.

У спрощеному вигляді співвідношення молярних концентрацій різних сполук та незакомплексованої частини іона-комплексоутворювача виражено Г.А. Волковим у вигляді наступного рівняння

$$\Sigma R = [R^k] + \Sigma [(RA_m^n)^{k+nm}], \quad (28)$$

де ΣR - молярна концентрація елемента-комплексоутворювача; $[R^k]$ - молярна концентрація незакомплексованої частини іона-комплексоутворювача із зарядом k , $\Sigma [(RA_m^n)^{k+nm}]$ - сума молярних концентрацій комплексів з числом іонів-аддендів m , що мають заряд n , і з сумарним зарядом $k + mn$.

Знаючи константи нестійкості кожного комплексу, вирішують систему рівнянь

$$(f_k [R^k] \cdot f_{nm}(A^n)^m) / (f_{mn} + k \cdot [RA_{mn} + k]) = K$$

(29)

або

$$f[RA_m^{mn+k}] = f_k [R^k] * f_n^m (A^n)^m / K, \quad (30)$$

де f_n, f_k, f_{nm+k} - коефіцієнти активності іонів із зарядом $k, n, mn+k$; $[A^n]$ - молярна концентрація іонів аддендів (Cl, SO₄, CO₃ тощо) з зарядом n .

Розглянемо порядок розрахунку неорганічних форм знаходження хімічних елементів у водах з прикладу кальцію. Зважаючи на те, що кальцій може перебувати в розчині у вигляді не тільки простого іона, а й комплексних сполук, можна уявити сумарну концентрацію кальцію в наступному вигляді:

$$\Sigma Ca = Ca^{2+} + CaHCO_3^+ + CaSO_4^0 + CaCO_3^0 + CaOH^+ + \dots$$

Замінивши концентрації кожного з'єднання їх активностями, отримаємо рівняння

$$\begin{aligned} \Sigma Ca = & [Ca^{2+}] / \gamma_{Ca} + [CaHCO_3^+] / \gamma_{CaHCO_3} + [CaSO_4^0] / \gamma_{CaSO_4} + \\ & [CaCO_3^0] / \gamma_{CaCO_3} + [CaOH^+] / \gamma_{CaOH} + \dots \end{aligned}$$

Якщо уявити комплексні сполуки як продукти їх дисоціації з урахуванням закону діючих мас, наприклад $[CaHCO_3^+] = [Ca^{2+}] + [HCO_3^-]$, отримаємо відношення $[Ca^{2+}] + [HCO_3^-] / [CaHCO_3^+] = K$

Звідси виражаємо $[CaHCO_3^+] = [Ca^{2+}] + [HCO_3^-] / K_{CaHCO_3}$ та замінимо у загальному рівнянні

$$\begin{aligned} \Sigma Ca = & [Ca^{2+}] / \gamma_{Ca} + ([Ca^{2+}][HCO_3^-] / K_{CaHCO_3} \cdot \gamma_{Ca}) + ([Ca^{2+}][SO_4^{2-}] / \\ & \gamma_{CaSO_4} \cdot K_{CaSO_4}) + ([Ca^{2+}][CO_3^{2-}] / \gamma_{CaCO_3} \cdot K_{CO_3}) + ([Ca^{2+}][OH^-] / \gamma_{CaOH} \cdot \\ & K_{OH}) + \dots \end{aligned}$$

Винесемо загальний множник $[Ca^{2+}]$ за дужки та отримаємо

$$\Sigma Ca = [Ca^{2+}](1 / \gamma_{Ca} + ([HCO_3^-] / K_{CaHCO_3} \cdot \gamma_{Ca}) + ([SO_4^{2-}] / \gamma_{CaSO_4} \cdot K_{CaSO_4}) + ([CO_3^{2-}] / \gamma_{CaCO_3} \cdot K_{CO_3}) + ([OH^-] / \gamma_{CaOH} \cdot K_{OH}) + \dots$$

Використовуючи фактичні концентрації іонів HCO_3^- , SO_4^{2-} , OH^- і т. д., можна вирішити це рівняння. Для зручності всі розрахунки проводять у логарифмах. При обчисленні форм міграції елементів у відсотковому співвідношенні результат зручно представляти в антилогарифмічній формі, виходячи з пропорції: сума всіх антилогарифмів - 100%, антилогарифм окремого елемента – x %. Далі, знаючи загальний вміст кальцію у розчині, можна розрахувати їх абсолютні значення.

Видалення з розчинів хімічних елементів відбувається, перш за все, в результаті осадження гідроксиду металів, вторинних гіпергенних мінералів та співсадження елементів з мінеральними новоутвореннями (сорбційних процесів).

Так, при теоретичному обґрунтуванні гідрогеохімічних пошуків РКК велика увага приділялася, перш за все, рН початку випадання гідроксидів металів з розбавлених розчинів їх солей і добутку розчинності гідрооксидів у зв'язку з тим, що видалення металів з гідроокислами визначається рН їхнього осадження.

На основі даних за добутками розчинності побудовано графік розчинності гідроксидів металів залежно від величини рН. На цьому графіку наочно видно залежність осаджуваності металів від їхньої концентрації в розчині. Так, наприклад, при вмісті Al^{3+} 5 мкг/л та рН = 5,3 відбувається осадження гідроксиду алюмінію.

Всі ці розрахунки є орієнтовними і переносити їх на будь-які природні умови не можна, тим більше, що в зоні гіпергенезу поряд з простими іонами, для яких зроблено розрахунки, багато хімічних елементів мігрують в

колоїдних розчинах у вигляді комплексних сполук в адсорбованому стані, що перешкоджає осадженню і сприяє міграції.

Незважаючи на це дані про рН осадження можуть пояснювати особливості гіпергенної міграції елементів. Наприклад, концентрація у воді заліза при $\text{pH} = 4$ становить $2 \cdot 10^{-6}$ г/л, тобто мала. Катион Fe^{3+} існує у дуже кислих водних розчинах. При підвищенні рН до 4 залізо осідає у вигляді гідроокислів.

Поряд з тим, що змінюється форма знаходження основних елементів, гідроокисли, що випадають з вод, сприяють і видаленню інших хімічних елементів в результаті сорбції їх випадаючим осадом. Головними сорбентами є мінеральні іони $\text{Fe}(\text{OH})_3$, MnO_2 , $\text{Al}(\text{OH})_3$ та ін.

З інших вторинних утворень, що істотно впливають на виведення елементів з розчинів, є карбонати (CaCO_3 , PbCO_3 , ZnCO_3 , CuCO_3 , та ін), сульфати (гіпс, барит, PbSO_4 , ZnSO_4 , CuSO_4 та ін).

Осадження металів з вод, рівноважних з мінералами породами, що вміщують, і вторинними рудними мінералами при досягненні ДР вторинних мінералів, використовується в практиці гідрогеохімічних пошуків як один з показників рудоносності (досягнення ДР вторинних рудних мінералів) відбувається на ділянках рудної мінерал. Ці процеси також супроводжуються сорбцією мікрокомпонентів із природних вод, особливо це характерно для карбонатів Са, глинистих мінералів.

Видалення хімічних елементів з водних розчинів відбувається і в процесі утворення вторинних алюмосилікатів - глини, SiO_2 , які мають високу сорбційну здатність.

У зоні гіпергенезу виділяють ділянки, у яких відбувається різке зменшення інтенсивності міграції хімічних елементів, що призводить до їхньої концентрації. Такі ділянки зветься *геохімічні бар'єри*. Поняття про геохімічні бар'єри в зоні гіпергенезу запроваджено О.І. Перельманом.

Геохімічні бар'єри - ділянки земної кори, де на короткій відстані відбувається різке зменшення інтенсивності міграції хімічних елементів, і, як наслідок, їх концентрація.

На геохімічних бар'єрах утворюються рудні і безрудні геохімічні аномалії, у зв'язку з чим теорія геохімічних бар'єрів одна із методологічних основ геохімічних пошуків родовищ. У ґрунтах, мулах озер, морів та океанів, корах вивітрювання, водоносних горизонтах артезіанських басейнів та гідрогеологічних масивах, протікають геохімічно однотипні механічні, фізикохімічні та біогеохімічні процеси концентрації елементів.

Осадження елементів на геохімічних бар'єрах може бути викликано різними причинами: поглинанням мікроорганізмами, зміною тиску, хімічних умов та ін. Це дозволяє говорити про типи геохімічних бар'єрів, що відрізняються формами міграції хімічних елементів і процесом їх концентрації.

Геохімічні бар'єри зони гіпергенезу:

- I. Біогеохімічні бар'єри.
- II. Фізико-хімічні бар'єри:
 1. Окислювальний:
 - 1.1. Залізні та залізно-марганцеві (Fe, Mn, Co).
 - 1.2. Маганцевий Mn.
 - 1.3. Сірчаний (S).
 2. Відновлювальні:
 - 2.1. Сульфідний (Fe, V, Zn, Ni, Cu, Co, Pb, U, As, Cd, Hg, Ag, Se).
 - 2.2. Глеєвий (V, Cu, U, Ag, Se).
 - 2.3. Сульфатний та карбонатний (Ca, Ba, Sr).
 - 2.4. Лужний (Fe, Ca, Mg, Mn, Sn, V, Zn, Cu, Ni, Co, Cd, Pd).
 - 2.5. Кислий (SiO₂).
 - 2.6. Випарний (Ca, Na, K, Mg, F, S, Cl, Rb, Zn, Li, N, U, Mo).

2.7. Адсорбційний (Ca, K, Mg, P, S, Rb, V, Cr, Zn, Ni, Cu, Co, Pd, U, As, Mo, Hg, Ra).

2.8. Термодинамічний (Ca, St).

III. Механічні бар'єри (Fe, Ti, Zr, Cr, Th, Ta, Sn, Hf, Hg, Au, Pt, Z та ін).

Механічні бар'єри - це ділянки різкого зменшення інтенсивності механічної міграції, у яких формуються золоті, олов'яні, платинові, монацитові, алмазні та інші розсипи.

Фізико-хімічні бар'єри - ділянки різкого зменшення інтенсивності водної міграції елементів внаслідок зміни температури, тиску, Eh, pH та інших характеристик. На біогеохімічних бар'єрах утворюються вугільні поклади, торф, концентрації металів у гумусових горизонтах тощо.

Фізико-хімічні бар'єри класифікуються за фактором, що призводить до концентрації елементів. Virізняється 7 основних типів бар'єрів, що позначаються буквами латинського алфавіту від А до G (табл. 8.2). В результаті різкої зміни відновлювальних умов на окисні виникає кисневий бар'єр А. Якщо кисневі води зустрічають відновне середовище, то формується сірководневий або глейовий С бар'єри. У місцях різкого підвищення pH утворюється лужний бар'єр D при різкому зменшенні pH - кислий бар'єр E. З аналогічних позицій виділяються випарні F і сорбційні G бар'єри.

Окисні бар'єри формуються на ділянках різкої зміни відновлювальних умов окисними або в загальній формі в місцях переходу від менш окисних умов до більш окисних.

Залізний та залізно-марганцевий бар'єри виникають на контактi глеєвих вод з кисневими водами або повітрям, при цьому одночасно сорбується ряд мікрокомпонентів з вод: $\text{Fe}(\text{OH})_3$ - As, Ni, Co, Se, Mo, Sn, Zr, Br; з $\text{Mn}(\text{OH})_4$ - Ba, Cu, Mo, Ni, Cd, As, Sn.

Сірчаний бар'єр. На кисневому бар'єрі внаслідок окислення сірководню підземних вод утворюються епігенетичні родовища самородної S.

Вуглекислий газ, що виникає внаслідок десульфітизації, розчиняє вапняк, який метасоматично заміщується самородною сіркою.

Відновлювальний геохімічний бар'єр формується на тих ділянках зони гіпергенезу, де окисні умови змінюються відновлювальними (де менш відновлювальні умови змінюються більш відновлювальними). При цьому розрізняють такі класи бар'єрів - сульфідний та глеєвий.

Сульфідний (сірководневий) бар'єр виникає тоді, коли води окисної або глеєвої обстановки зустрічають на своєму шляху сірководень, при цьому відбувається випадання металів у формі нерозчинних сульфідів. Сірководень тримає в облозі Fe, Al, Zn, що містяться іноді у висхідних водах, так утворюються вторинні сульфіди цих металів.

Глеєвий бар'єр формується на ділянках зміни окисної обстановки глеєвою (або на контакті слабogleєвого; різкоглеєвого середовищ). На глейовому бар'єрі відновлюються окислені форми V, U, Se або утворюються важкорозчинні металоорганічні сполуки, можливе осадження урану ($U^{6+} \rightarrow U^{4+}$), селену ($Se^{4+} \rightarrow Se^0 \rightarrow Se^{2-}$).

Сульфатний та карбонатний бар'єри. На місцях зустрічі сульфатних та карбонатних вод з водами іншого типу, що містять значну кількість Ca, Sr, Ba. Відбувається епігенетичне огіпсування, кальцитизація, утворюються епігенетичні барити, целестити, стронціаніти.

При дотику глибинних безсульфатних розсолів із Ca, Sr, Ba з інфільтраційними сульфатними водами і відбувається осадження вторинних гіпсів, баритів, целеститів.

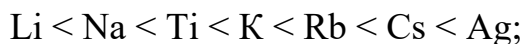
Лужний бар'єр утворюється на ділянках різкого підвищення рН (зміни кислих вод нейтральними чи лужними). Характерним прикладом є контакти вивержених та безкарбонатних порід з вапняками. Такі бар'єри утворюються також на межі кислих вод зони окислення сульфідних родовищ з нейтральними та лужними водами степових ландшафтів. Сприяє концентрації більшості металів (за небагатьом винятком - Mo та ін). Метали випадають із

розчину у вигляді вторинних мінералів, що виконують карстові порожнечі. Формуються нікелеві родовища Середнього Уралу.

Кислий бар'єр виникає при зміні нейтральних та лужних вод на кислі, на ділянках зсуву рН. На кислому бар'єрі зменшується міграція аніоногенних елементів, особливо Si, і навіть Al, Mo, U, V, Se та інших. Прикладом є вторинне окремнення.

Адсорбційний бар'єр формується на контакті порід та ґрунтів, багатих адсорбентами з підземними водами. У глинах, торфах, вугіллі, що мають негативний заряд, можливе накопичення Cu, Zn, Pb та ін катіонів. Боксити, бурі залізняки, що мають позитивний заряд, здатні адсорбувати аніони. Адсорбційний процес відіграє важливу роль у формуванні вторинних ореолів розсіювання. Оцінюючи здібності до адсорбції А.П. Виноградов (1957) надає великого значення іонному потенціалу, що визначає форму знаходження елемента. Іони з низьким іонним потенціалом схильні до міграції в істинних розчинах і найбільш схильні до адсорбції порівняно з іонами з високим іонним потенціалом та схильністю до міграції у вигляді комплексних сполук.

Ряд зростання енергії поглинання металів



Вирішальне значення в процесах поглинання мають властивості адсорбентів: величина та знак електрокінетичного потенціалу, величина питомої поверхні та характер обміну. Відомо, що монтморилоніт сорбує більше, ніж каолініт, тому що у монтморилоніту сорбція об'ємна, яка залежить від величини іонного радіусу, а у каолініту поверхнева, що визначається енергією гідратації іонів. Здатність гірської породи сорбувати збільшується зі зростанням її поверхневої енергії, зі збільшенням дисперсності речовини.

Високу здатність до адсорбції мають колоїди, широко поширені в зоні гіпергенезу. Серед них переважають негативно заряджені колоїди – глинисті частинки, гумусові речовини, двоокис марганцю, кремнезем. Величина

адсорбції елементів з водних розчинів здійснюється за будь-яких їх концентраціях і залежить від часу зіткнення з гірською породою. При цьому величина сорбції може досягати дуже великих значень (до 10% ваги).

Випарний бар'єр виникає на ділянках сильного випаровування вод, з них осідають легко і важкорозчинні солі - сольові кірки солончаків, вицвітання солей.

При виділенні типів бар'єрів має значення як характер зміни умов (кислі - лужні, окислювальні - відновлювальні тощо), а й кількісні межі цієї зміни. Так, на менш відновлювальному бар'єрі осідають уран і селен, а при нижчому Eh - і молібден. На слабоокислювальному бар'єрі осідає залізо, на різкоокислювальному (в умовах вищого Eh) - залізо і марганець або тільки марганець.

У земній корі в тому самому місці нерідко поєднуються різні геохімічні процеси, у зв'язку з чим виділяються комплексні бар'єри, коли концентрації хімічних елементів пов'язані з одночасною реалізацією декількох процесів. Наприклад, різке зниження рН часто призводить до осадження хімічних елементів, що утворюють складні сполуки в більш кислому середовищі (наприклад, Mo, Sn). Однак при підкисленні розчину може відбуватися і відновлення U, Se, Mo та інших елементів. Так, в тому самому місці утворюється комплексний бар'єр і кислий, і відновний (E - B).

Виділяються макро-, мезо- та мікробар'єри. Залежно від способу масопереносу розрізняються дифузійні та інфільтраційні бар'єри. Перші притаманні для застійних умов, для епох прогинання геосинкліналей, взагалі низхідних тектонічних рухів. Інфільтраційні бар'єри пов'язані з висхідними тектонічними рухами, орогенними етапами розвитку складчастих поясів, інфільтраційними етапами розвитку артезіанських басейнів. Концентрація рудних елементів на фізико-хімічних бар'єрах залежить, з одного боку, від типу бар'єру (A, B, C і т. д.), а з іншого - від складу вод, що надходять до бар'єру. На поєднанні цих двох факторів побудовано систематику геохімічних бар'єрів.

Лекція № 11. Гідрогеохімічні критерії рудоносності і газоносності.

Гідрогеохімічні критерії РУДОНОСНОСТІ

Досвід багаторічних геохімічних досліджень показує, що успіх пошуків корисних копалин багато в чому визначається правильним вибором комплексу пошукових ознак стосовно конкретних геологічних та ландшафтних умов. Класифікація гідрогеохімічних критеріїв на ранніх стадіях впровадження методу ґрунтувалася на ідентичності складу елементів у водах мінералогічного складу руд. Подальший розвиток методу показав необхідність урахування процесів взаємодії вод як з рудами, так і з вміщуючими породами. У практиці геохімічних пошуків як гідрогеохімічних критеріїв все ще використовують окремі (насамперед, рудогенні) хімічні елементи, без урахування їх поведінки в зоні гіпергенезу, умов формування водних потоків розсіювання, процесів збагачення вод хімічними елементами, їх міграції та видалення з водних розчинів. Неврахування цих обставин

неминуче веде до виявлення безлічі геохімічних аномалій, що не мають рудогенної природи, або не відображають наявності родовищ. Перехід на якісно новий рівень у пізнанні та застосуванні гідрогеохімічних критеріїв оруднення може бути досягнутий завдяки отриманню нової інформації при широкій реалізації можливостей методів математичної статистики та ЕОМ, зокрема статистичного, регресійного, факторного та дискримінантного аналізів.

Одним із складових успіхів у розвитку гідрогеохімічних пошуків була і залишається проблема обґрунтування гідрогеохімічних критеріїв потенційної рудоносності надр. В основі методів інтерпретації гідрогеохімічної інформації лежить аналіз умов формування хімічного складу вод і насамперед виділення однорідних геохімічних сукупностей вод, яким повною мірою відповідають геохімічні типи вод, що характеризуються близькою мінералізацією вод і складом продуктів вторинного мінералоутворення.

Вперше пошукові гідрогеохімічні критерії найповніше було розроблено П.А. Удодовим із співавторами. Класифікація гідрогеохімічних критеріїв на різних стадіях застосування методу ґрунтувалася на ідентичності складу елементів у водах мінералогічного складу елементів у рудах.

При цьому використовувалися такі особливості хімічного складу підземних вод, зміна значень яких визначається впливом рудних тіл (рН, сульфат-іон, вміст рудоутворюючих елементів, парагенетичний комплекс елементів та ін.).

Гідрогеохімічними пошуковими ознаками, за визначенням О.О. Бродського, С.Р. Крайнова та ін., є компоненти та показники мінералізації води, вмісту та значення яких зазнають змін під впливом рудних тіл, а також первинних та вторинних ореолів розсіювання родовищ корисних копалин. За значимістю інформації про рудні тіла (родовища) гідрогеохімічні пошукові ознаки поділяються на *прямі* та *непрямі*. Поняття про прямі та непрямі гідрогеохімічні ознаки використано також А.Є. Ферсманом (1934), А.М. Овчинніковим та ін.

При одному сенсі, що вкладається замість поняття прямих і непрямих ознак різними дослідниками використовується різна термінологія. Зокрема, прямим пошуковим ознакам відповідають такі поняття, як легко інтерпретовані - за А.А. Бродським (1964), основні (провідні) – за П.А. Удодовим із співавторами, комплекси (підгрупи) хімічних елементів.

За характером прояву, наприклад на відстані від рудних тіл, гідрогеохімічні ознаки, за А.А. Бродським, поділяються на групи ореольних, перехідних та рудних, а за П.А. Удодовим із співавторами, І.І. Гінзбургом виділяються води зони мінералізації, потоків розсіювання та фону. Під час обговорення питання про пошукові гідрогеохімічні ознаки прихованого оруднення Г.А. Гольовим вводяться поняття елемента-індикатора (всі рудоутворюючі компоненти) та супутніх елементів-індикаторів, що визначаються складом домішок рудної мінералізації. У цьому пошукові ознаки за А.А. Бродським поділяють на прямі та непрямі. Прямі гідрогеохімічні ознаки прихованого оруднення - аномальні концентрації у водах рудних компонентів, що визначаються. Непрямі - рН, SO_4 , наявність сприятливих палеогідрогеологічних умов локалізації рудних тіл (стародавні гідрогеологічні бар'єри), сліди гідротермальної та гіпергенної діяльності магматичних і давньоінфільтраційних вод (епігенетична та гідротермальна зміна порід); динамічним та геотермічним аномаліям).

Подальший розвиток методу показав необхідність урахування процесів взаємодії вод як з рудами, так і породами, що вміщують.

Впровадження методів математичної статистики та комп'ютеризації, розвиток методів фізико-хімічного моделювання гідрогеохімічних процесів у зоні гіпергенезу та досліджень еволюції взаємодії системи вода-порода дозволяє з нових позицій підійти до обґрунтування гідрогеохімічних критеріїв на основі виявлення гідрогеохімічних полів прогнозованого оруднення. Обґрунтування гідрогеохімічних полів прогнозованого оруднення як критеріїв потенційної рудоносності надр знайшло свій відбиток у

докторських дисертаціях на початку 90-х. представників багатьох гідрогеохімічних шкіл.

Приклади використання гідрогеохімічних полів для характеристики потенційної рудоносності глибокозалягаючих горизонтів земної кори (з вивчення льоду) та оцінки рудоконтролюючих та рудопідвідних структур зазначається у докторській дисертації В.М. Макарова.

У визначенні Б.А. Колотова «Гідрогеохімічне поле є деяким об'ємом у гідросфері, в якому концентрація компонентів визначається взаємним впливом геологічного об'єкта та природних геосфер». Тут же наголошується, що збільшити кількість інформації про оруднення і розширити можливості вибору характеристик, які можуть служити пошуковими гідрогеохімічними ознаками.

У будові поля Б.А. Колотовим виділяються типи вод за А.А. Бродським і водні потоки розсіювання, які утворюються в результаті розтікання більш менш широкого поля (ореолу) підвищених концентрацій у водах і надходжень їх у дрени, зокрема, долини поверхневих водотоків і є відображенням глибинних (глибокозалягаючих) ореольних вод на поверхні.

Погоджуючись з такою термінологією, вважаємо тут доречним запровадити поняття ареалу розсіювання хімічних елементів як площі зближення водних потоків розсіювання хімічних елементів. Нижче нами буде використано терміни «аномальні води» (води зони мінералізації), як синонім рудних та ореольних вод, за О.О. Бродським, «ареали» та «води потоків розсіювання», «фонові води». Тут слід підкреслити, що зональність гідрогеохімічного поля залежить як від вихідних параметрів (складу, геохімічних особливостей) рудного об'єкта, і від фізико-хімічних властивостей і загалом відбиває умови переходу елементів у води, їх міграцію і осадження з вод.

Аналіз літературного матеріалу показує, що на сьогодні найповніша класифікація пошукових гідрогеохімічних ознак, запропонована Б.А. Колотовим .

При виділенні пошукових ознак на основі систематизації гідрогеохімічних полів враховано:

- типи родовищ,
- наскрізні елементи в гідрогеохімічних полях оруднення і елементи, що підкреслюють специфіку родовища певного мінералогічного типу,
- наскрізні елементи-гідролізати в гідрогеохімічних полях магматичних комплексів порід та елементи, що підкреслюють специфіку магматичного комплексу, з якими пов'язане оруднення,
- поведінка макрокомпонентів (SO_4 , HCO_3 , CO_3 , CO_2 , Mg, Na, Ca) у гідрогеохімічних полях рудних родовищ,
- характер гідрогеохімічної обстановки та неорганічні форми міграції рудних елементів у водах.

Класифікація гідрогеохімічних пошукових ознак Б.А. Колотова передбачає виділення:

- універсальних,
- групових,
- спеціальних гідрогеохімічних ознак та раціональне їх використання залежно від масштабу робіт і, відповідно, розв'язуваних завдань.

Виділення гідрогеохімічних полів рудних родовищ та класифікація гідрогеохімічних ознак є значним просуванням та досягненням у теорії та практиці гідрогеохімічних пошуків, що узагальнюють весь попередній досвід пошукової гідрогеохімії та вказують стратегію подальшого вдосконалення цього методу.

Виявлення гідрогеохімічних полів рудних родовищ теоретично визначається наявністю на рудних родовищах мінералого-геохімічної зональності і природно припустити, що при взаємодії вод з геохімічно відмінними утвореннями в результаті різних процесів, що протікають в системі вода-порода-руда, буде відбуватись збагачення вод різними компонентами. Завдання полягає в тому, щоб зрозуміти механізм цієї

взаємодії та навчитися виділяти асоціації хімічних елементів на різних ділянках зон оруднення.

Виділення гідрогеохімічних критеріїв рудоносності, що застосовується нами, базується на аналізі гідрогеохімічних полів оруднення, що відображають взаємодію вод і відкладень з різним рівнем концентрації речовини, та їх обумовленості мінералого-геохімічною зональністю прогнозованих рудних районів, вузлів і полів. Грунтуючись на методиці пошуків рудних родовищ, нами гідрогеохімічні критерії потенційної рудоносності надр представляються як гідрогеохімічні ознаки та передумови рудоносності, що відображаються у відповідних асоціаціях хімічних елементів (табл. 9.1). Слідом за А.Б. Кажданом під гідрогеохімічними передумовами рудоносності нами розуміється сукупність факторів, що відображають умови знаходження корисних копалин у земній корі, а під гідрогеохімічними ознаками - фактори, що вказують на присутність корисних копалин.

Сучасний погляд на характер гідрогеохімічних критеріїв потенційної рудоносності надр з урахуванням методики пошуків рудних родовищ полягає у необхідності окремо розглядати гідрогеохімічні ознаки та гідрогеохімічні передумови рудоносності.

Під гідрогеохімічними причинами рудоносності нами, слідом за А.Б. Кажданом, підрозумівається сукупність факторів, що відображають умови знаходження корисних копалин у земній корі, під гідрогеохімічними ознаками - фактори, що вказують на присутність корисних копалин (табл. 9.1).

Гідрогеохімічні причини рудоносності. За аналогією з геологічними передумовами рудоносності надр поділяються на структурні, речові та просторові. Структурні передумови включають чинники, що визначають рудоподводящуюу і рудоконтролюючую роль зон розривних порушень. Як структурні гідрогеохімічні передумови рудоносності нами визначаються гідрогеохімічні поля зон розривних порушень, що характеризуються

спеціальним комплексом елементів (He, Hg, CO₂), наявністю гідродинамічних (підвищена водорясність, постійна витрата водопунктів), гідротермічних (підвищена температура води) ознак. Як речовинні гідрогеохімічні передумови виступають гідрогеохімічні поля відкладення, сприятливих для локалізації оруднення або супутніх йому, наприклад, наявність магматичних вогнищ. При оцінці просторових гідрогеохімічних передумов оруднення використовується характер вертикальної гідрогеохімічної зональності, що проявляється в інтенсивності розвитку зон окислення, аналіз геохімічної обстановки. При аналізі просторових передумов рудоносності також може бути використаний характер горизонтальної зональності, як відбиває мінералого-геохімічні особливості зон оруднення

Як гідрогеохімічні ознаки рудоносності (табл. 9.1) нами розглядаються гідрогеохімічні поля рудних родовищ (оруденіння), що включають ареали, ореоли, потоки розсіювання елементів, асоціації елементів, що визначаються складом вміщуючих відкладень, гідротермально-змінених порід, специфікою магматичних вогнищ і складом.

Поділ компонентів на прямі та непрямі (опосередковані) показники обґрунтовується також їх просторовими співвідношеннями, що виражаються у своєрідній будові гідрогеохімічних полів, що відображає, мабуть, у принципі зональність рудних родовищ. Ґрунтуючись на визначенні Б.А. Колотова та розвиваючи його, вважаємо, що гідрогеохімічне поле рудного родовища має структуру, яка визначається:

- асоціаціями елементів хімічного складу вод, що відображають склад вміщуючих відкладень, навколорудних змін;
- концентраціями компонентів у водах;
- формами міграції хімічних елементів;
- комплексами хімічних елементів у водах, що відбивають специфіку рудних компонентів;

- взаємовідносинами асоціацій між собою у процесі існування поля, що визначаються як формами міграції хімічних елементів, так і геохімічною зональністю рудного родовища чи району.

Як можна побачити при аналізі таблиці, гідрогеохімічне поле представлене ареалами, потоками розсіювання, ореолами, асоціаціями хімічних елементів, що відображають склад вміщуючих відкладень, гідротермально-змінених порід, специфіку магматичних вогнищ, зон розривних порушень і склад рудогенних елементів.

Вивчення асоціацій хімічних елементів у водах на основі факторного аналізу даних, нормованих за параметрами розподілу у геохімічно однорідних різновидах вод, показує наявність у водах комплексу взаємопов'язаних хімічних елементів: асоціацій породоутворюючих, рідкісноземельних елементів, елементів групи заліза та халькофільних елементів.

Наголошується на стійкості виявлених асоціацій хімічних елементів у вибірках різної геохімічної таксономії: рудних вузлів, полів, родовищ. При цьому виявлено, що наближення до діляниць прогнозованого оруднення збільшується роль рудогенних елементів у виявлених асоціаціях і спостерігається за їх рахунок ускладнення складу асоціацій. Це добре простежується за аналізом поведінки елементів, властивих аномальним різновидам вод, що встановлено дискримінантним аналізом даних (Au, Sb, Cl, Pb, V, Sc, Co, Cf, Cr, Th, Zn).

Виявляється і певна відповідність виявлених асоціацій елементів у водах із хімічним складом мінералів гідротермально-змінених порід, що, зокрема, можна побачити з аналізу рис. 9.1. На цій основі можна припускати обумовленість виявлених асоціацій взаємодією вод із мінералами метасоматичних ореолів. Виявлені асоціації хімічних елементів у водах відображають процеси взаємодії води з породами, що вміщують, з гідротермально-зміненими породами і власне рудами. Площа поширення петрогенних елементів, що відображає склад порід, зазвичай більш широка і

включає всі інші асоціації, і центром гідрогеохімічного поля є потоки і ареали розсіювання основного рудогенного елемента.

Наявність парагенезів розчинених у воді елементів є відображенням механізму взаємодії води з гірськими породами та рудами. На основі використання факторного та кореляційного аналізів на тлі загальної вибірки підземних вод можна простежити зональну будову гідрогеохімічних аномалій (закономірності у розподілі комплексів елементів). Для цього аналізуються результати факторного аналізу у вибірках різної ієрархії: загальної по району однорідних різновидів вод, фонові, загальної аномальної та окремих аномалій.

Нанесення підвищених значень основних факторів, представлених асоціаціями петрогенних елементів, елементів - домішок породоутворюючих мінералів, рідкісноземельних і рудогенних елементів на план і оконтурювання ділянок з інтенсивним переходом в розчин тих чи інших комплексів елементів дає можливість простежити їх взаємовідносини і прогнозувати формування гідрогеохімічних полів зон мінералізацій.

При пошуках золотооруднення встановили, що зазвичай всередині площ поширення петрогенних елементів знаходяться асоціації літофільних і сидерофільних елементів і елементів - домішок породоутворюючих мінералів. Ще більший локальний прояв мають асоціації халькофільних елементів та конкретні водні потоки золота. Передбачається, що виявлена зональність визначається характером відкладень, що вміщують, їх гідротермальної зміни, ореолом рудних тіл.

При цьому за характером взаємозв'язку елементів у межах різних аномалій (гідрогеохімічних полів) може бути простежена гідрогеохімічна зональність прогнозованого рудного поля, яка може бути відображенням металогенічної зональності.

Також встановлено, що використання факторного аналізу в межах аномалій дозволяє детальніше простежити збагачення вод хімічними елементами при їх взаємодії з рудними зонами. Для визначення основних

елементів, якими відрізняються фонова і аномальна сукупності, використовується поряд із порівнянням рядів розподілу також дискримінантний аналіз і як результат цих досліджень складається карта адитивних сукупностей вод.

Карти асоціацій елементів (за даними факторного аналізу) та адитивних ареалів рудогенних елементів (за даними дискримінантного аналізу) дають інтегральну оцінку розподілу елементів у водах та дозволяють об'єктивно виділяти гідрогеохімічні поля, що відповідають прогнозованим рудним родовищам. Слід зауважити, що при цьому враховуються ще й гідродинамічні особливості території, які ми оцінюємо за даними морфоструктурногеологічного аналізу.

Висловлене наукове положення про формування гідрогеохімічних полів зон оруденінь є новим етапом у розвитку гідрогеохімічного методу, що визначає стратегію його подальшого вдосконалення і водночас потребує його підтвердження на конкретних прикладах.

Гідрохімічні показники нафтогазоносності

Відповідно до теорії осадово-міграційного походження нафти розсіяна органічна речовина (ОР) осадових гірських порід в умовах тривалого прогинання великих ділянок земної кори є джерелом утворення вуглеводнів (ВВ). Міграція рідких та газоподібних вуглеводнів з материнських порід у пласти-колектори та пастки призводить до формування нафтових покладів. У цьому відбувається зміна фізико-хімічних обставин, складу підземної гідросфери, формування аномальних ділянок. Основні положення цієї теорії і покладені в основу обґрунтування методу гідрогеохімічних пошуків родовищ нафти і газу, а саме розробки гідрогеохімічних критеріїв нафтогазоносності. У 30-ті роки були розроблені гідрохімічні, газові та мікробіологічні критерії регіональної та локальної оцінки перспективності територій на нафту та газ. Засновник нафтової гідрогеології В.А. Сулін (1946) гідрохімічні та газові

показники розділив на три групи - прямі, непрямі та непрямі несамостійного значення. До першої групи увійшли нафтові кислоти, йод та важкі вуглеводні; у другу - хлор-кальцієвий та гідрокарбонатно-натрієвий (лужний) типи вод та безсульфатність; у третю - підвищені змісту Br, B, Ba, Sr, Ra.

В даний час з гідрогеохімічних показників для використання як критерії нафтогазоносності загально визнані :

- газові показники (склад та пружність розчинених газів);
- хіміко-органічні (вміст та склад розчинених органічних речовин);
- хіміко-неорганічні (вміст макро- та мікрокомпонентів);
- мікробіологічні (кількісний та якісний склад мікрофлори).

Науково-методичною основою використання гідрогеохімічних показників нафтогазоносності є тісний зв'язок формування геохімічного вигляду підземних вод із загальними процесами формування, збереження та руйнування покладів нафти та газу. По суті гідрогеохімічний метод пошуків вуглеводневих покладів заснований на вивченні формування ореолів розсіювання органічних речовин і мікроелементів у водах поблизу вуглеводневих скупчень.

Склад та пружність розчинених газів. Серед газових показників у підземних водах вивчають загальну газонасиченість підземних вод, пружність водорозчинених газів та їх вміст (абсолютний та відносний).

Під загальною газонасиченістю підземних вод розуміється кількість розчиненого газу в одиниці об'єму води. Вона визначається при відборі проб води спеціальними глибинними пробовідбірниками при подальшій дегазації в поверхневих умовах. Газонасиченість вод змінюється від n до $n \cdot 10^3$ см³/л. У зоні нафтогазоносності газонасиченість підземних вод зростає у кілька десятків разів стосовно фону.

Газонасиченість підземних вод нафтогазоносних басейнів зазвичай росте з глибиною. Особливо висока газонасиченість вод спостерігається у зонах аномально високих пластових тисків – до 100 м³/м³ та більше.

Іншою важливою характеристикою водорозчинених газів є їхня пружність, під якою розуміється величина парціального тиску розчинених газів (P_G). Для визначення пружності необхідно знати газонасиченість вод, склад розчиненого газу, пластову температуру та мінералізацію води. Якщо тиск у пласті $P_{пл}$ вище пружності розчинених газів, весь газ перебуватиме у розчиненому стані. У насичених системах $P_G = P_{пл}$. При граничній газонасиченості найменше зниження пластового тиску призведе до виділення газу з підземних вод, тобто до їх дегазації і тим самим формування покладів вільного газу. Тому дуже важливо знати коефіцієнт насичення води газом P_G/P_B . У зонах взаємодії газових покладів із підземними водами значення відношення P_G/P_B наближається до одиниці.

У підземних водах зазвичай визначаються такі гази: CH_4 , TU , N_2 , CO_2 , H_2S , He , Ar у відносних одиницях (відсотках) та абсолютному вираженні (зазвичай у кубічних сантиметрах на літр). Як показники нафтогазоносності використовуються також коефіцієнти: бутан/ізобутан - для оцінки типу покладу ($< 0,8$ для нафти, $> 0,9$ для газу); CH_4/TU – коефіцієнт сухості газів; TU/CH_4 – коефіцієнт жирності газів; CH_4/C_2H_6 та CH_4/C_3H_8 - коефіцієнти для визначення типу покладу; He/Ar – коефіцієнт закритості надр; $^{12}C/^{13}C$ - ізотопне відношення вуглецю (служить для визначення типу поклади, оскільки у водах нафтових і газоконденсатних покладів спостерігається обтяження ізотопного складу вуглецю).

Вміст та склад розчинених органічних речовин. Органічні речовини, розчинені у підземних водах, можуть, з одного боку, самі бути джерелом для утворення нафти та газу, а з іншого - переходити з нафтового покладу у воду внаслідок конвективного та молекулярного дифузійних процесів. У першому випадку регіональна насиченість підземних вод органічною речовиною може свідчити про принципову перспективність території на нафту та газ. У

другому випадку органічні речовини можуть бути прямими показниками наявності нафтових покладів при детальному прогнозі. Найбільш інформативними нафтопошуковими показниками є такі: загальний вміст органічної речовини ($C_{\text{орг. заг}}$ та інш.), вуглець хлороформного екстракту ($C_{\text{хл}}$), окислюваність ($O_{\text{йод}}$, $O_{\text{перм}}$ та ін), бензол, толуол, феноли, жирні кислоти, карбонільні сполуки (спирти, складні ефіри) та інш. Іноді застосовуються різні співвідношення показників органічної речовини ($O_{\text{йод}} : O_{\text{перм}} ; C_{\text{хл}} : C_{\text{орг. заг}}$ та інш.).

Вміст макро- та мікрокомпонентів. Ці компоненти зазвичай генетично пов'язані з процесами нафтогазоутворення, а характеризують переважно загальний процес концентрування підземних вод. Враховуючи, що кожна гідрогеохімічна обстановка властива певній стадії гідрогеологічного розвитку нафтогазоносного басейну, можна дійти невтішного висновку, що їй відповідає специфічний набір гідрогеохімічних показників, заснованих на іоносольовому складі вод. Серед них виділяють показники закритості структур, такі як бромний або хлорбромний показники метаморфізації вод ($r_{\text{Na/rCl}}$), сульфатності ($r_{\text{SO/rCl}} \cdot 100$ та ін. Стандартних значень цих показників, що свідчать про наявність або відсутність нафтогазоносності, навести не можна, так як у кожному районі вони будуть різними. Можна лише констатувати, що високе значення бромного показника, низькі хлор-бромного, натрій-хлорного та сульфат-хлорного свідчать про сприятливі умови для збереження нафтового та газового покладу.

Цікаві такі показники, як вміст NH_4 і йоду в підземних водах. Вміст першого у водах нафтогазових родовищ досягає кількох сотень міліграмів на літр. Йод не є прямим показником нафтогазоносності, але його органофільний характер може свідчити про зв'язок процесів нафто- та йодоутворення при метаморфізмі розсіяної органічної речовини порід.

Безсульфатність вод нафтогазових родовищ пов'язана з біохімічним відновленням сульфатів в умовах збагачення вод органічною речовиною.

Щодо мікрокомпонентного складу вод, то згідно з роботами В.М. Матусевича, чинники збагачення та міграції мікрокомпонентів у водах в історичному плані розвитку нафтогазоносного басейну можна поділити на первинні та вторинні. Первинні фактори діють до накопичення вуглеводнів у пастці і безпосередньо з ними не пов'язані, а вторинні - пов'язані виключно з активним впливом покладів вуглеводнів, що сформувалися, на хід і характер геохімічних процесів, а також на геохімічний вигляд підземних вод басейну.

В.М. Матусевич вважає, що іноді перспективним є вивчення мікрокомпонентів у підземних водах, пов'язаних з нафтогазовими покладами, V, Co, Ni, Mn, Zn, Ti, Cu, Hg, P.

Відповідно до досліджень Р.Г. Прокоп'євої та інших існує диференціація гідрогеохімічних показників для прогнозу покладів вуглеводнів. У водах газоконденсатних покладів відзначаються максимальні вмісти ароматичних та аліфатичних вуглеводнів, органічних кислот (від 300 до 1600 мг/л) та невисокі – мікроелементів (Ti, Mn, Zn, Cu, V, Cr, Co, Zr, Ni та ін.). У водах нафтових родовищ помітно знижуються кількість органічних кислот, вуглеводневих сполук, але збільшується концентрація мікроелементів, причому поклади важких нафт супроводжуються найбільш контрастними ореолами розсіювання.

Кількісний та якісний склад мікрофлори. Дані мікробіологічних досліджень для нафтопошукових цілей можна використовувати у кількох напрямках. Головне їх - виявлення наявності вуглеводнів, споживаних бактеріями у процесі їх життєдіяльності. На цій властивості бактерій засновано так звану водно-бактеріальну зйомку. Наявність та активний розвиток вуглеводневих бактерій, таких як окислюючі метан, етан, бутан, пропан, ксилоли, толуоли, нафтоли та ін., свідчать про присутність в даному районі вуглеводнів (можливо, їх покладів). До позитивних мікробіологічних показників можна віднести також перевищення інтенсивності розвитку

метаноутворюючих бактерій над метанокислими; активний розвиток сульфатредуючих бактерій, що розвиваються на вищих гомологах метану; бактерій, що окислюють нафтові кислоти та ін. При використанні мікробіологічних показників слід враховувати екологічні умови розвитку мікрофлори, про що йшлося вище.

Найбільший геологічний ефект при пошуках та розвідці родовищ нафти та газу можна отримати лише за комплексного використання різних нафтогазопошукових показників.

Лекція № 12. Методика гідрогеохімічних пошуків.

Польові гідрогеохімічні дослідження

Гідрогеохімічне випробування є важливим етапом отримання гідрогеохімічної інформації та найважливішою частиною гідрогеохімічного дослідження, що визначає їх якість та достовірність.

Полюві гідрогеохімічні дослідження рекомендуються у гумідних районах проводити в період найбільшого підземного живлення природних вод (тобто в літню межу). В аридних районах можливості гідрогеохімічних пошуків обмежені та найбільш сприятливий період їх проведення весна – початок літа, коли поверхневі водотоки ще не спрацьовані. Водночас практика проведення гідрогеохімічних пошуків показує можливості їх проведення протягом усього періоду функціонування водотоків у будь-яких погодних умовах. При цьому дещо ускладнюється методика їхньої інтерпретації, яка враховує дані режимних спостережень та пропонує виділення та облік етапів формування вод та обґрунтування однорідних геохімічних різновидів вод.

Полюві гідрогеохімічні дослідження включають:

- 1) проведення маршрутів та відбір проб,
- 2) проведення хімічних аналізів,
- 3) проведення режимних спостережень за зміною хімічного складу вод, попередню обробку результатів досліджень.

Щільність випробування природних вод при гідрогеохімічних пошуках різного масштабу має забезпечити отримання безперервної інформації про розподіл елементів по всьому обсягу геофільтрації вод (як за площею, так і розрізом). Це може бути досягнуто при дотриманні кроку випробування, що не перевищує розмірів об'єктів, що виявляються, зокрема, дальності міграції рудогенних елементів, або ж при випробуванні водотоків певного порядку долин. Зазвичай проводять дослідження таким чином, щоб крок випробування відповідав 1 см по карті при випробуванні поверхневих водотоків, що складе для масштабу 1:50 000 - 500 м і узгоджується з дальністю міграції елементів і відповідає щільності випробування 1,5-2 точки на 1 км.

При більш дрібномасштабних роботах щільність випробування має бути узгоджена з порядками долин водотоків, що пробуються. При кроці випробування, що дорівнює 1 см по карті, точки спостереження розташовуються через 2000, 5000, 10 000 м при масштабах відповідним 1:200 000, 1:500 000, 1:1 000 000. 000, 5 - 1:1 000 000, що дозволить, використовуючи дані з гирла водотоків відповідного порядку, отримати безперервний ряд інформації для відповідного масштабу робіт. Разом з тим, в інструкціях проведення гідрогеохімічних досліджень визначається наступна густота мережі випробування природних вод при геохімічних пошуках різних масштабів.

У зв'язку з уточненням завдань досліджень з орієнтуванням на різні об'єкти пошуків (рудних полів, родовищ) при масштабі 1:50000 щільність випробування зменшується порівняно з раніше застосовуваною.

Об'єктами дослідження при гідрогеохімічних пошуках є:

1. Природні джерела підземних вод.
2. Поверхневі водотоки та водоймища (річки, струмки, болота, мочажини, озера, ставки).
3. Води, що розкриваються поверхневими гірничими виробками (шурфи, канали).
4. Води, що розкриваються свердловинами, колодязями, штольнями та ін.

Відбір проб проводиться у скляні пляшки або поліетиленові фляжки, попередньо промиті 5% розчином соляної кислоти та дистильованою водою. Пробки використовуються переважно поліетиленові, рідше гумові, оброблені кип'ятінням в 5% соляній кислоті (2 кратне кип'ятіння протягом 20-30 хв), з подальшим кип'ятінням в 5% розчині соди (5-10 хв) і промиті дистильованою водою.

Обсяг проб, що відбираються, визначається отриманням необхідної чутливості визначення хімічних елементів (для повного хімічного аналізу -

0,5-1 л, для визначення важких металів інверсійною вольтамперометрією - 50 мл, для мікроелементів методом ICP-MS - 50 мл і т. д.).

З урахуванням високої сорбції як склом, так і поліетиленом важких металів з вод проби повинні бути безпосередньо на точці відбору законсервовані. Найчастіше для консервації важких металів використовують соляну кислоту (3 мл на 1 л води). Проби води для отримання сухого залишку рекомендують підкислювати безметальною сірчаною кислотою (3 мл сірчаної кислоти 1:1 на 1 л води), але це погіршує умови їх випарювання. Проби для атомно-абсорбційного визначення ртуті підкислюють азотною кислотою у присутності окислювача (біхромату калію) тощо (табл. 10.2).

Таблиця 10.2

Об'єм проб води (л), необхідний для проведення відповідних аналізів

Види аналізів	Мінералізація, г/л		
	більше 1,5	0,5-1,5	до 0,5
Повний хімічний аналіз	1	1,5	2
Скорочений хімічний аналіз	1	1,5	1,5
Польовий хімічний аналіз	0,5	0,5	0,5
Сухий залишок	0,1	0,5	0,5
Атомно-абсорбційне визначення золота	-	-	-
Hg	-	0,1	0,1
Pb, Cu, Zn, Cd	-	0,05	0,05
Sb, Bi	-	0,1	0,1
Водорозчинний газ	-	1	1
Мікробіологія	0,2	0,2	0,2
ICP-MS	0,025	0,025	0,025

При випробуванні джерел підземних вод відбір проб проводиться в місцях найбільш зосередженого струму води або одночасно у фляжку (попередньо двічі промиті) або поліетиленовий стакан.

Відбір проб із поверхневих водотоків проводиться у місцях найбільш спокійної течії, на ділянках можливого виклинювання підземних вод, наявності субаквальних джерел. Допускається фільтрування через ватно-марлевий фільтр.

При випробуванні водоєм відбір проб води проводиться за профілями і на різній глибині, з контролем по рН і температурі вод,

тивних вогнищ розвантаження підземних вод. Під час випробування боліт відбір проб проводиться за сіткою, що відповідає масштабу досліджень (детальності пошуків). Відбір проб із заболочених ділянок ведеться з найглибших мочажин.

При гідрогеохімічному випробуванні свердловин при їх самовиливі відбір проб проводиться безпосередньо зі струменя.

За відсутності самовиливу, необхідна прокачка свердловини. Від звичайних відкачок вона відрізняється короткочасністю, але потрібна зміна 2-3 об'ємів води в колонкових трубах. Час відкачки контролюється зміною концентрації того чи іншого компонента хімічного складу вод (припустимо, Fe^{2+} , Fe^{3+} , рН та ін.).

За відсутності самовиливу проводиться поінтервальне випробування свердловин антикорозійним та герметичним пробовідбірником.

При випробуванні колодязів враховується їхній тип (експлуатований, із забором води відрами, обладнаний насосом). Забороняється використання оцинкованих відер. При відборі проб води з колодязів, що обладнані насосами, необхідно провести зміну води в трубах.

Відбір проб води в підземних гірничих виробках на рудниках і родовищах, що розвідуються, проводиться з каптажів, водопритоків шурфів, випереджаючих свердловин і водопроявів.

До складу робіт на точці випробування входить ведення польового щоденника, відбір проб води, виміри рН, Eh, температури, питомої електричної провідності води, температури повітря, витрат водотоків і дебітів джерел самовиливних свердловин, визначення окремих компонентів. Проведення скороченого хімічного аналізу вод у польовій лабораторії.

У польовому щоденнику опис характеру водопрояву ведеться за такою схемою:

1. Дата (година, день, місяць, рік).
2. Прив'язка до маршруту.
3. Номер точки випробування.
4. Тип водопункту та його характеристика: джерело, колодязь (каптаж), мочажина, зволоження, їх розміри.
5. Розташування водопункту (координати або ув'язувальні орієнтири на топографічній карті, басейн річки тощо).
6. Геологічні умови виходу (літологія, ознаки оруднення, характер тектоніки). Описуються корінні оголення, склад делювію, осипу, робиться замальовка із зазначенням становища джерела план і розрізі.
7. Геоморфологічні умови (рельєф ділянки виходу джерел, характер річкової долини).

Під час проведення маршрутів ведуться гідрогеологічні, геологічні, геоморфологічні спостереження між точками відбору проб води отримання додаткових даних. Має бути відображено, що джерело знаходиться у верхній (середній, нижній) частині пологого (крутого) схилу річкової долини другого (третього) порядку або в основі (середині) урвища правого (лівого) корінного берега річки або урвища стародавньої тераси тощо.

8. Гідрогеологічні умови: необхідно вказати генетичний тип вод (води делювіальних, алювіальних відкладень, води зони тріщинуватості корінних порід із зазначенням їх літологічного складу, води зон розривних порушень), умови виходу (тип) джерела (висхідний - джерело артезіанських вод, низхідний - джерело ґрунт).

9. Характер донних утворень, осадів (листяне чи кам'янисте дно, обохренність, наявність карбонатних чи інших утворень та інших.).

10. Глибина води у джерелі та глибина відбору проби, ширина, глибина, швидкість течії водотоку.

11. Виділення газів із джерел (бульбашки, запах) та при можливості відбір «сухого» газу або відбір проб води для аналізу водорозчинених газів.

12. Опис додаткових операцій (вказати чи проводилися відкачки, розчищення джерел, спеціальні визначення рН, Eh дома відбору та інших.). При випробуванні свердловин вказати розкриваються нею горизонти, глибину встановленого рівня, дебіт (самовилив або відкачки), конструкцію свердловин, технологію буріння (з промиванням глинистого розчину), насос, наявність резервуарів і т.д.

13. Кількість відібраних проб, спосіб консервації, які проби та для яких цілей відібрано.

14. Проводиться маркування відібраних проб, заповнюється етикетка (паспорт) – для проб, що відправляються до стаціонарних лабораторій, та номери проб – для польової лабораторії.

Проби, призначені для відправки в стаціонарні лабораторії, необхідно зберігати в прохолодному місці з відносно постійною температурою. При їх транспортуванні повинна бути передбачена безпека від руйнування.

У період польових робіт заповнюється журнал випробування (кадастр точок спостережень).

У маршруті проводиться визначення компонентів, що швидко змінюють свої властивості або мають пошукове значення: Fe^{2+} , Fe^{3+} , CO_2 , O_2 , рН, SO_4 , іноді HCO_3 , Cl, Eh.

Таблиця 10.3

Приклад польового журналу випробування
Дата, ділянка, № маршруту

№ п/п	№ проби	Прив'язка	Характер водо-пункта	Характеристика проби			Характеристика точки випробування				Абрис та др. відомості
				Вид	Спосіб консервації	Концентрат із вод	Прозорість, вміст орг. домішок	Характер оголень	Состав делювия, алювія	Покривні відклади (тип, потужність)	

У районах з високою інтенсивністю водообміну та швидким підйомом рівня ґрунтових і поверхневих вод (гірські райони гумідної зони, райони багаторічної мерзлоти) концентрації компонентів можуть значно коливатися в часі, у зв'язку з чим необхідна постановка режимних спостережень за зміною хімічного складу на типових водопунктах. У мережу режимних спостережень включають водопункти (джерела, струмки, свердловини, штольні), що характеризують найбільш типову гідрогеохімічну аномалію та ділянки поза впливом рудних тіл, їх обґрунтування дається в період дослідно-методичних робіт і уточнюється при проведенні пошуків.

Режимні спостереження повинні охоплювати весь період проведення гідрогеохімічних пошуків, а при можливості протягом всього календарного року. Одночасно ведеться збір гідрометеорологічних даних щодо найближчих метеостанцій як за цей період, так і багаторічних спостережень. У період гідрогеохімічних пошуків на площі досліджень також проводиться збирання та хімічний аналіз атмосферних опадів.

Попередня польова камеральна обробка регламентується інструкціями та іншими методичними посібниками та передбачає:

1. Складання каталогів та журналів.
2. Упорядкування гідрогеохімічних графіків, діаграм режиму вод, поінтервального випробування свердловин тощо.
3. Складання карти фактичного матеріалу (гідрогеохімічного випробування водопунктів, поінтервального випробування свердловин).

Лабораторні роботи при гідрогеохімічних пошуках

Застосування того чи іншого аналітичного методу під час проведення пошуків та екологічних досліджень визначається

- завданнями робіт,
- необхідним комплексом хімічних елементів,
- їх діапазонів вмістів.

Аналітичні методи повинні бути достатньо надійними та точними для вирішення конкретних завдань, чутливими, щоб виявити елементи на рівні їх кларкових (або локально-фонових) значень, швидкими та недорогими.

Перш ніж розглянути методи, що використовуються в даний час при гідрогеохімічних пошуках, зупинимося на деяких загальних їх поняттях.

Надійність та точність

Точність - здатність до відтворення (синонім відтворюваність) та повторення одного й того ж результату.

Надійність – наближення до справжньої величини вмісту (синонім – правильність).

Так, якщо лабораторія дає вміст 0,02% при повторенні аналізу набувають постійно значення від 0,018 до 0,022%, точність становить $\pm 10\%$.

При виконанні цього аналізу іншими методами можуть бути отримані інші дані, наприклад 0,025 %.

Оскільки у надійності та точності можливі коливання, для оцінки точності використовується внутрішньолабораторний контроль (10-20 % проб), у процесі якого оцінюються випадкові та систематичні помилки аналізу. Прийнятними визначеннями вважаються ті, котрим відносна помилка вбирається у 30 %.

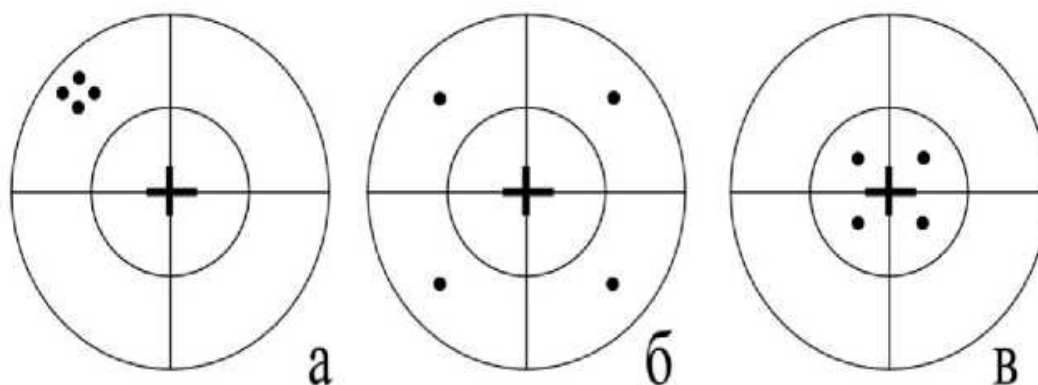


Рис. 10.1. Відмінності між точністю і надійністю : а - висока точність та низька надійність, б - мала точність, але висока надійність (центр тяжіння отворів збігається з центром тяжіння лінії); в- висока точність і висока надійність

Поряд із внутрішньолабораторним контролем проводиться зовнішній контроль. При цьому треба чітко дотримуватись ідентичності пробопідготовки та застосовуваної методики аналізу.

Надійність визначень «істинного вмісту» досягається при отриманні з різних методів аналізу значень із відносною помилкою трохи більше 30 %.

Оцінка відтворюваності результатів вимірів.

Передбачається, що вибірка має приблизно нормальний запас розподілу.

Нехай

$$x_1, x_2, \dots, x_n$$

результатів виміру величини, дійсне значення якої m .

Середнє вибірки

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_n}{n} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i. \quad (31)$$

Одиничне відхилення

$$E_i = x_i - \bar{x}.$$

Алгебраїчна сума одиничних відхилень дорівнює нулю:

(32)

$$\sum_{i=1}^n E_i = 0. \quad (33)$$

Середнє квадратичне відхилення (СКВ) зазвичай наводять при поданні результатів вимірювання, яким і характеризують їхню відтворюваність. Дисперсія середнього арифметичного (вибірки), стандартне відхилення середнього арифметичного (вибірки):

$$S_x^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{[n(n-1)]}; \quad (36)$$

$$S_x = \sqrt{S_x^2} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{[n(n-1)]}}. \quad (37)$$

Правильність результатів визначень можна контролювати різними способами, в першу чергу шляхом зіставлення наступних величин:

- 1) результатів аналізу стандартного зразка, отриманого за застосовуваною методикою, з паспортними даними стандартного зразка;
- 2) введенного та знайденого вмісту добавки стандартного розчину обумовленого елемента до аналізованого розчину;
- 3) результатів аналізу одного і того ж зразка даної речовини, отриманого в різних лабораторіях;
- 4) результатів аналізу одного і того ж зразка даної речовини з допомогою методики, що використовується контролю продукції, і арбітражної методики аналізу.

При порівнянні отримуваних величин правильність результатів аналітичних визначень вважають задовільною, якщо виконання одна з наступних нерівностей:

$$\left|1 - \frac{a}{\bar{x}}\right| < \frac{2Sr}{\sqrt{n}}; \quad (38)$$

$$\left|1 - \frac{\bar{x}_a}{\bar{x}}\right| < 2\sqrt{\frac{Sr^2}{n} + \frac{Sr^2}{n_a}}. \quad (39)$$

Тут a - атестовані значення обумовленого компонента стандартному зразку або відомий вміст добавки; $\bar{x}$ - середнє арифметичне n паралельних визначень в лабораторії; $\bar{x}_a$ - середнє арифметичне n паралельних визначень при аналізі зразка в арбітражній лабораторії або арбітражній методиці аналізу; $Sr_{(a)}$ – відносне стандартне відхилення одиничного результату, отриманого в арбітражній лабораторії або для арбітражної методики аналізу.

Межа виявлення (чутливість) - мінімальний вміст елемента, який може бути визначений за допомогою даного аналітичного методу. Відповідна величина змінюється у межах при переході від методу до методу і залежно від аналізованого матеріалу (прісні, солоні води; ґрунт, базальт, граніт). Так, у гірських породах уран може бути виявлений при вмістах нижче:

0,0001% за допомогою флюорометрії;

0,005% – рентгенівської флюоресценції;

0,05% – спектральним аналізом.

Вміст ртуті у воді:

0,001 мкг/л методом безполум'яної атомної інверсійної вольтамперометрії;

1,00 мкг/л - хімічним методом при екстракції дитизоном із 200 мл води.

Зміна чутливості, зазвичай у бік її зниження, відбувається при переході від аналізу прісних вод до солоних та розсолів. Основною причиною цього є вплив інших елементів. Так, якщо чутливість визначення цезію у водному розчині в ідеальних умовах (у стандартах на дистильованій воді) на

спектрофотометрії полум'я становить 0,0001 % (1 мг/л), то за наявності у воді натрію хоча б 5 мг/л рівень чутливості може становити вже 0,001 % (10 мг/л).

Таким чином, якщо при аналізі елемент не виявлений, то необхідно знати про межу чутливості даного методу, оскільки це означає, що його вміст нижче за чутливість даного методу. При цьому необхідно використовувати той метод, який найбільше наближається за чутливістю до значень. Слід також враховувати, що незалежно від методу, що застосовується, з підвищенням чутливості (визначенням найнижчих вмістів) знижується як надійність, так і точність.

Одиниці виміру, які використовуються в пошуковій геохімії

У практиці ведення пошуків при вираженні вмістів розсіяних елементів у відсотків у нашій країні та частини на мільйон ($ppm = \text{млн}^{-1}$) у зарубіжній літературі. Введення останньої дозволяє мати справу з невеликими цілими числами.

Таблиця 10.4

Співвідношення одиниць виміру концентрацій, що використовуються в геохімії

	10 000 000	млн^{-1}	= 1 000 %		
	1 000 000	млн^{-1}	= 100 %		
	100 000	млн^{-1}	= 10 %		
	10 000	млн^{-1}	= 1 %		
1 мг/л	1 000	млн^{-1}	= 0,1 %		
	100	млн^{-1}	= 0,01 %		
ppm	10	млн^{-1}	= 0,001 %		
	1	млн^{-1}	= 0,0001 %	= 1 000 млрд ⁻¹	
	0,1	млн^{-1}	= 0,00001 %	= 100 млрд ⁻¹	
	0,01	млн^{-1}	= 0,000001 %	= 10 млрд ⁻¹	ppb
1 γ/л	0,001	млн^{-1}	= 0,0000001 %	= 1 млрд ⁻¹	ppt

Зручне використання ppm (млн^{-1}) (мг/л) при діапазоні 0,1-1000 млн^{-1} (замість 0,00001-01%).

У науковій літературі як у нашій країні, так і за кордоном використовується мікрограм (мкг) (іноді позначений грецькою літерою "γ" гамма), тобто мільйонна частина грама. При цьому 1 мкг/г (мкг/мл) еквівалентно 1 млн⁻¹, а 1 мкг/кг (л) = 1 млр⁻¹.

Для зразків води, приймаючи, що 1 мл (см³) важить 1г, використовуються вмісти, виражені у вазі на одиницю об'єму (мг/л, мкг/л), а не в одиницях ваги. Так вміст цинку може бути дано у вигляді 6 мкг/л, що ідентично 6 млр⁻¹. Це, природно, можна застосовувати для вод, оскільки 1 мл розсолу важить значно більше ніж 1 г (щільність таких вод 1,1-1,2 і навіть вище).

Знайомство із зарубіжною літературою з теоретичної геохімії, водних ресурсів, навколишнього середовища та інших геохімічних дисциплін можливе при значенні сумісності систем одиниць, що використовуються:

$$0,0001 \% = 1 \text{ млн}^{-1} = 1 \text{ мкг/г} = 1 \text{ γ/г} = 1 \text{ мкг/мл} = 1 \text{ мг/л} = 1000 \text{ млр}^{-1} = 1000 \text{ мкг/л} = 1000 \text{ нг/г} = 1000 \text{ нг/мл} = 1000 \text{ 000 нг/л} = 0,029 \text{ тройської унції/т} \approx 1 \text{ г/т}.$$

Для позначення вмісту металів у водах використовуються найчастіше (*ppm*) млн⁻¹ (мг/л = 1000 мкг/л) = 10⁻³ г/л, а також (*ppb*) млр⁻¹ (0,001 млн⁻¹ = 0,001 мг/л = 1 мкг/л = 10⁻⁶ г/л)

$$1 \text{ мл} = 1 \text{ см}^3 = 1 \text{ г}$$

У одиницях грама використовують:

$$1 \text{ мг} = 10^{-3} \text{ г} - 1 \text{ мг};$$

$$1 \text{ мікрограм} = 10^{-6} \text{ г} - 1 \text{ мкг} - 1 \text{ γ};$$

$$1 \text{ нанограм} = 10^{-9} \text{ г} - 1 \text{ нг};$$

$$1 \text{ пікограм} = 10^{-12} \text{ г} - 1 \text{ пг};$$

$$1 \text{ частина на мільйон} = 1 \text{ мкг/г} - 1 \text{ млн}^{-1} = 1000 \text{ γ/л} = 1 \text{ мг/л};$$

$$1 \text{ частина мільярд} = 1 \text{ нг/г} - 1 \text{ млр}^{-1} = 1 \text{ мкг/л}.$$

Для вод (розбавлених розчинів, 1 мг/л = 10⁻³ г/л = 1000 млр⁻¹ = 1 млн⁻¹ (*ppm*)):

$$10^{-4} \text{ г/л} = 100 \text{ мл}^{-1};$$

$$10^{-5} \text{ г/л} = 10 \text{ мл}^{-1};$$

$$1 \text{ мкг/л} = 10^{-6} \text{ г/л} = 1 \text{ млрд}^{-1} \text{ (прв)};$$

$$10^{-7} \text{ г/л} = 0,1 \text{ млрд}^{-1};$$

$$10^{-12} \text{ г/л} = 0,000001 \text{ (ppt)}.$$

$$1 \text{ г} = 10^{+3} \text{ мг} = 10^{+6} \text{ мкг} = 10^{+9} \text{ нг} = 10^{+12} \text{ пг};$$

10^{-12} – пікограм (пг) – трильйонна частина грама;

10^{-9} – нанограм (нг) – мільярдна частина грама;

10^{-6} - мікрограм (μ) - мільйонна частина грама;

10^{-3} – міліграм (мг) – тисячна частина грама.

ppt- трильйонна (трил⁻) - $10^{-10}\%$;

прв- мільярдна (млрд⁻) - $10^{-7}\%$;

прт- мільйонна (млн⁻) - $10^{-4}\%$.

Вираз концентрацій хімічних елементів і сполук у розчині

У вітчизняній практиці для вираження концентрацій елементів використовується об'ємна (г/л), вагова (г/кг, %), молярна (г-моль/л), молярна (г-м/кг H₂O), еквівалентна (г-є/л), %-еквівалентна (%-екв) форма.

1. Об'ємна форма.

$$C_{обі} = C_i / V, \quad (40)$$

де - C_i маса компонента i в об'ємі V розчину.

Одиниці виміру - [г/л], [мг/л], [мкг/л].

2. Вагова форма.

$$C_{ваг} = C_{об} \cdot 1000/\rho = G_{oi}, \quad (41)$$

ρ - щільність розчину в кг/м³, G_{oi} - маса компонента i , що міститься в одиниці об'єму г/кг (0,001 частка загальної маси % проміле).

Одиниці виміру - [г/100 г], [мг/кг], [мкг/кг], [мг/т] тощо.

3. Еквівалентна форма

$$C_{ei} = C_i / C_e, \quad (42)$$

де C_i - об'ємна або вагова концентрація іона i , C_e - еквівалентна вага іона,
 $C_e = M_i / Z_i$, де M_i - молекулярна вага, Z_i - заряд (валентність). Одиниці виміру - [мг-екв/л].

4. Відсоток-еквівалентна форма.

$$C_{\% - e, i} = C_{ei} \cdot 100 / \Sigma_{A=K}, \quad (43)$$

де $\Sigma_{A=K}$ - означає роздільне підсумовування залежно від виду i або за всіма катіонами, або за аніонами. Одиниці виміру – «відсоток еквіваленти» [%-екв.].

Лекція №13. Аналітичні методи, які застосовуються при гідрогеохімічних пошуках.

У період з 1930 по 1960 років основним способом, що використовувався в колишньому СНГ, Європі, а пізніше в країнах Африки, був спектральний аналіз при аналізі геохімічних проб.

Колориметричні методи були основними в Америці у 50-х роках та на початку 60-х. Після 60-х років широке використання отримав у пошуковій геохімії метод атомної адсорбції.

У вітчизняній практиці геохімічних пошуків основним все ще залишається спектральний аналіз: атомно-емісійний, напівкількісний, приблизно кількісний (АЕМПА), атомноемісійний (спектральний) кількісний аналіз (АЕМКА). Разом з цим використовуються фотометрія полум'я, рентгенофлюоресцентний, атомно-абсорбційний (Hg, Au, Ai), хроматографічний (газова, рідинна, газорідинна), нейтронно-активаційні методи.

При гідрогеохімічних пошуках широко використовуються хімічні методи аналізу (колориметричні - порівняння забарвлення, гравіметричні - осадження металу та його зважування, об'ємний - зв'язування металу з реагентом, що легко вимірюється, електрохімічні - елемент осаджується на електроді і потім зважується або аналізується його концентрація). Разом з тим дедалі більше застосування з постачанням нового обладнання отримують інструментальні фізичні та фізикохімічні методи аналізу поряд з давно використовуваним спектральним аналізом сухого залишку з вод та концентратів. До них відносяться атомноабсорбційний, інверсійний вольтамперометр, нейтронно-активаційний, методи іонної селекції, мас-спектрометричні, флюорометрія (фдьюориметрія), лазерні та ін.

Об'ємний метод широко використаний у методиках визначення загального хімічного складу вод у польових лабораторіях.

При цьому визначаються:

колориметрично: pH, H₂S, O₂, NO₂, NH₄, Fe²⁺, Fe³⁺;

турбодиметрично: SO₄, CO₂, Ca, Mg, Cl, HCO³⁻, CO₃, NO₃;

об'ємно: Si, P, окислюваність.

Також широко використовуються під час аналізу **колориметричні методи**. Засновані на перекладі обумовленого компонента в забарвлене з'єднання та встановлення його концентрації за інтенсивністю або відтінком забарвлення (візуальний метод) або світлопоглинання розчину (фотоколориметричний метод).

Звичайна чутливість колориметричних методів близько 1 мкг/л (Mo, As, Ni, Nb, Pb, Ag), іноді чутливість може становити 1-0,1 мкг/л (W, Ge, Au, Co, P).

Методи аналізу за допомогою іоноселективних електродів (ICE) засновані на тому явищі, що мембранні електроди, виготовлені із спеціальної (для даного елемента) речовини, вибірково реагують на цей елемент у присутності інших іонів. Після занурення електрода в аналізований розчин в результаті руху заряджених іонів у бік з їх меншої активності в мембрані виникає потенціал, кількісна характеристика якого залежить від концентрації іона, що визначається. В даний час за допомогою ICE можна визначати H⁺, NH₄⁺, K⁺, Na⁺, Ag⁺, Pb, Cd, Ca, Mg, Cu, I⁻, Bi⁻, Cl⁻, F, SO₄, HS, S²⁻, BF⁴⁻, NO₂⁻, NO₃⁻.

Найбільш ефективні ICE щодо F, Cl⁻, Na. Загалом при гідрогеохімічних пошуках найбільш ефективні для вод із постійним хімічним складом та іонною силою.

Електрохімічні способи. Потенціометрія – використання залежності ЕРС від концентрацій речовин. Кулонометрія (вимірювання кількості електрики).

Для вимірювання сили струму, що протікає при електролізі розчину, процес електролізу ведуть при напрузі, що змінюється, прикладеному до електролітичного осередку, від нуля до обраного значення. При цьому реєструють струм, що протікає через комірку при всіх значеннях напруги, що задаються.

Групу методів, заснованих на такому способі електролізу, називають вольтамперометрією. Коли як індикаторний використовується ртутний крапельний електрод, метод називається полярографією, тобто це окремий випадок вольтамперометрії. Полярографія - залежність сили струму, що протікає при електролізі розчину, від концентрації електродоактивних речовин у ньому.

Різновидом полярографічних методів, що використовуються в гідрогеохімії, є метод інверсійної вольтамперометрії, який отримав широке застосування при аналізі розведених розчинів. Це найчутливіший з електрохімічних методів. Серед інших аналітичних методів з ним порівняний за чутливістю лише активаційний аналіз. Цей метод знаходить застосування і при проведенні гідрогеохімічних та екологічних досліджень і, мабуть, інверсійна вольтамперометрія знайде собі конкурентів і тривалий час використовуватиметься як апаратурно простий і легко автоматизований метод визначення дрібних кількостей речовин. Недолік – мала продуктивність 1-2 проби на день.

Визначення речовин в інверсійній вольтамперометрії складається із двох стадій:

- попереднього електролітичного концентрування при потенціалах негативніших, ніж потенціал відновлення обумовленого іона;
- подальшого електрохімічного розчинення в ході лінійної поляризації із зменшенням потенціалу

Аналітичний сигнал одержують у вигляді струму піку анодного розчинення накопиченого металу у другій фазі визначення.

Фізичні (Визначення кількості елемента) - інструментальні методи засновані на вимірі деяких фізичних властивостей цього елемента. Наприклад, в спектральному аналізі (емісійної спектрографії) фіксують різні довжини хвиль світла, що випускається, випаровується зразком, в рентгенівській флюоресценції виявляють і вимірюють характеристичні довжини хвиль елементів та ін. Оскільки елементи вимірюються не безпосередньо, а через їх фізичні параметри, вони вимагають великої кількості стандартів, і ставляться іноді до непрямих методів.

Спектральний аналіз (емісійна спектрографія) був найголовнішим, що застосовується в геохімічних пошуках і в даний час в нашій країні є найпоширенішим методом аналізу. Емісійний спектрограф був застосований Гольдшмідтом у роботах 1925-1940 років. Такі перші дослідження у вітчизняній практиці при геохімічних зйомках (металометрії) в нашій країні в 30-ті роки ґрунтувалися на спектральному аналізі.

Головна перевага емісійного спектрографа в тому, що на ньому можливе визначення багатьох елементів (40 і більше) одночасно і з одного навішування, тому особливий інтерес представляє розробка з електронною реєстрацією варіанта приладу, що прямо показує. Межа чутливості емісійного спектрографа для більшості елементів дорівнює кільком мільйонам (мг/л) $n \cdot 10^{-4} \%$, тобто досить висока.

Емісійний спектрограф складається із трьох головних вузлів:

- 1) джерела збудження, зазвичай дуги постійного, змінного струму, або високочастотний розряд, лазерні промені (індуктивно-зв'язаною плазмою);
- 2) дифракційної решітки високої роздільної здатності (ДФС-8, ДФС-13 та ін) або призми (ІСП-28 та ін) ще збереглися і працюють прилади;

3) пристрої для реєстрації - візуальна, фотографічна, електронний фотопідсилювач.

Найчастіше збудження зразка відбувається між графітовими електродами і по суті однаково всім приладів. Воно настає при температурі близько 8000°C і полягає у переведенні атома з основного у збуджений стан. При поверненні атома в основний стан енергія, що звільняє, випромінюється у вигляді електромагнітних хвиль, виникає спектр характеристичних хвиль, які у вигляді ліній після відповідного розкладання цього спектра за допомогою дифракційної решітки або призми і реєструються на фотопластинці. Для того самого елемента фіксується кілька ліній (для Fe більше 5000).

При якісних визначеннях фіксуються лише сильніші і найбільш характерні лінії, а напівкількісного чи кількісного аналізу вимірюється їх інтенсивність.

При проведенні гідрогеохімічних пошуків для спектрального аналізу використовується спектрохімічний варіант, що передбачають сухі залишки з вод (для них можливе порівняння зі стандартами приготовлених на карбонатній основі) або концентрату з вод (з гідроксид алюмінію, сульфідом кадмію, вугільного сорбенту і т. д.). У цих випадках найбільш доцільно використання еталонів стандартів, приготованих в умовах ідентичних до аналізованої речовини.

При цьому завжди при оцінці результатів треба мати на увазі:

- 1) повноту соосадження елементів;
- 2) Можливості спектрального аналізу – його чутливість, що особливо важливо для розбавлених вод, їх склад та супровідність (точність).

Фізико-хімічні методи. Група фотометричних методів аналізу (фотоколориметрія, спектрофотометрія)

Методи аналізу, засновані на поглинанні електромагнітного випромінювання аналізованими речовинами:

1. Атомно-абсорбційний аналіз – поглинання світлової енергії атомами.
2. Молекулярний абсорбційний аналіз – поглинання світла молекулами.
3. Турбідиметричний (нефелометрія) - поглинання світла завислими частинками.
4. Люмінесцентні (флуорометричні) виміри випромінювання, що виникає при виділенні енергії збудженими молекулами.

У практиці гідрогеохімічних пошуків широко використовуються **атомно-абсорбційні методи**, що дозволяють визначити як безпосередньо з вод, так і після попереднього концентрування значна кількість елементів з високою чутливістю, швидкістю при малій кількості води, що використовується.

Цей метод запропонований в 1955 Уолшем (Австрія) і отримав надзвичайно широке застосування за кордоном. Найбільш відомою фірмою, що постачає атомно-абсорбційні спектрофотометри, є фірма "Перкін-Елмер", а також фірми "Джерел-Еш", "Текст-рой". У нашій країні широко застосовувалися прилади ААС-1, ААС-3 фірми "Карл Цейс" (НДР

Атомна абсорбція є поглинанням атомами світлової енергії. Атомна абсорбція використовується для визначення багатьох елементів (до 40, теоретично до 70) As, Bi, Cd, Cu, Pb, Zn, Co, Ni, Ca, Li, Na, K, Au, Ta, Hg та ін. Більшість молекул в атомну форму. В результаті більшість елементів пари існує у вигляді нейтральних незв'язаних атомів (приблизно 95%), що знаходяться в так званому основному стані. Пар, що містить обумовлений елемент, висвітлюється джерелом світла, зазвичай лампою з порожнистим катодом з елемента, який визначається. Так, при аналізі на Zn катодна лампа випромінює світло з характеристичною довжиною хвилі цинку. Атоми елемента, перебуваючи в основному стані (у парі), поглинають енергію, пов'язану з випромінюванням строго визначеної частоти, наприклад, атоми цинку в парах поглинатимуть випромінювання цинкової лампи.

Поглинання енергії пропорційне концентрації елемента в парі, і, вимірюючи енергію, можна кількісно визначити вміст цього елемента в парі. Однією з причин високої чутливості атомно-абсорбційного методу у тому, що у парах приблизно 95 % речовини перебуває у основному (атомізованому) стані, і це визначає ефектне поглинання радіації катодної лампи.

Висока чутливість для більшості елементів, що рекламується фірмами, зазвичай досягається в ідеальних умовах, при відповідній підготовці зразка. Безпосереднє визначення вод при необхідній чутливості 0,1 мг/л можливе при аналізі Na, K, Li, Sr, Ca, Mg і деяких інших елементів.

У той час як при аналізі Al, Ga, Si, Ge, As, Sb, Se, Te, Y, Yb, U, Mo, Ru, Os, Pt чутливість визначена в мкг/л, для інших елементів чутливість ще нижче. Це визначає необхідність їхнього попереднього концентрування.

Рентгенівська флюоресценція

Рентгенівський флюоресцентний аналіз (названий також рентгенівською спектрометрією, рентгенівською емісією) отримує дедалі більше застосування під час проведення геохімічних пошуків з допомогою придбання виробничими організаціями відповідних приладів.

Установка складається з генератора стабілізованого струму високої напруги, рентгенівської трубки, що аналізує кристала та гоніометра, відповідних детекторів та самописця, що реєструють спектри, лічильного пристрою для кількісного аналізу. При рентгенівському флюоресцентному аналізі в його найбільш простій формі зразок піддається дії рентгенівських променів, що виходять із запаяної трубки з вольфрамовим або молібденовим анодом. Цей «пучок» вибиває орбітальні електрони атомів аналізованого зразка, причому звільнені (вакантні) положення негайно заповнюються електронами з вищого енергетичного рівня. При переході електрона із зовнішньої оболонки на рівень з нижчою енергією вивільняється квант енергії, який є характеристичним для кожного елемента.

Існує кілька рівнів (KLM), які втрачають електрони при бомбардуванні рентгенівськими променями та одночасно декілька інших енергетичних рівнів, із яких можуть перескакувати електрони.

В результаті кожен елемент характеризується рядом довжин хвиль (ліній) - K_{α} , K_{β} , L_{α} , L_{β} .

Спектр рентгенівської флюоресценції більш простий у порівнянні з емісійною, при вмісті елемента менше 0,1% зазвичай спостерігається дві лінії, рідко фіксується більше 10 ліній і частина має низьку інтенсивність.

Рентгенівська флюоресценція застосовується під час аналізу елементів важчих, ніж Са. Реальний рівень виявлення методу приблизно 0,01%. При доборі відповідних умов того чи іншого методу чутливість може становити 0,002 %.

Ускладнення в аналізі пов'язані з впливом та матриці. У пошуковій практиці рентгенівська флюоресценція використовується зазвичай для

визначення тих елементів, які можуть бути визначені з допомогою інших методів - Та, Nb, W, Th, Zr, рідкісноземельні елементи, і навіть Sn, V, Ba, Ti (з чутливістю 0,01 %).

Важливою особливістю методу рентгенівської флюоресценції є те, що він дозволяє надійно визначати високі вмісти всіх елементів. При цьому надійність та точність зростають із збільшенням вмістів.

Існують польові установки визначення елементів, але з малої чутливістю

Наприклад, межі виявлення Zr - 0,44 %, Nb - 0,15 %, для суміші La і Ge - 0,17 %, але не більше рудних полів і з видобутку з корисними копалинами їх застосування обгрунтовано.

Слід зазначити, що метод флюорометрії (флюориметрія) - найбільш важливий метод, що використовується при аналізі урану з чутливістю 0,0002 млн⁻¹, 1 мг/л, 0,0002 мг/л, а в породі 0,0001 %. Методика заснована на тому, що якщо зразок, що уран містить, сплавити з відповідним флюсом і охолодити, то потім під дією ультрафіолетових променів цей зразок буде

випускати флюоресцентне випромінювання у видимій області світла, яке і реєструється фотоелементом. Головне ускладнення – явище так званого гасіння (вплив домішок, які зменшують флюоресценцію).

До останнього часу це був єдиний метод визначення урану у водах. Зараз широко впроваджується лазерний спосіб визначення урану у водах.

Широко в пошуковій геохімії використовуються радіометричні методи (лічильники Гейєра), які ґрунтуються на природній радіоактивності певних елементів. Крім радону, в пошуковій геохімії вимірюють тільки природні γ -випромінювання U, Th, K. Зйомка може бути повітряною, автомобільною, пішою, з використанням польових радіометрів (лічильників Гейєра) та дорогих спектрографів.

Нейтронно-активаційний аналіз заснований на виявленні та інтерпретації ядерних перетворень, викликаних відповідним опроміненням. Зразки опромінюються нейтронами (протонами або частинками іншого типу) в ядерному реакторі (прискорювачі або циклотрони). При цьому частина атомів перетворюється на радіоактивні ізотопи з відомими ядерними характеристиками. Випромінювання, що випускається зразком, фіксується і вимірюється, що за сприятливих обставин дозволяє з високою чутливістю робити дуже надійні аналізи. Метод дуже складний, потребує великих матеріальних витрат. Ускладнює аналіз взаємного впливу (випромінювання) елементів. Передбачається селективне виділення елемента (радіохімія).

Мас-спектрометричний метод з індуктивно пов'язаною плазмою (ІСП-МС) дозволяє аналізувати близько 70 елементів. Метод заснований на термічній іонізації речовин в аргонівій плазмі, нагрітій до 7000 К, тобто вище за температуру поверхні Сонця («холодна плазма»). Іони, що утворилися, втягуються електростатичним полем у мас-спектрометр, де протягом однієї-двох хвилин проводиться їх мас-спектральний аналіз. Перевагою методу є його висока чутливість і можливість визначення мікрокомпонентів безпосередньо з розчину.

Мас-спектрометрія з індуктивно-зв'язаною плазмою (ІСП-МС) - це різновид *мас-спектрометрії*, що відрізняється високою чутливістю та здатністю визначати ряд металів та кілька неметалів. ІСП-МС дозволяє визначати елементи з атомною масою від 7 до 250, тобто від Li до U. Однак деякі маси не визначаються, наприклад, 40 через присутність у зразку великої кількості аргону. Типовий ІСП-МС прилад здатний визначити вміст від нанограмів на літр до 10-100 міліграм на літр. На відміну від атомно-абсорбційної спектроскопії, що визначає одноразово тільки один елемент, ІСП-МС може визначати всі елементи одночасно, що дозволяє значно прискорити процес вимірювання. ІСП-МС широко застосовується в геохімії для визначення віку об'єкта або його походження методом ізотопного аналізу та наявності мікроелементів.

Лекція №14. Методика обробки гідрогеохімічної інформації у зв'язку з пошуками родовищ корисних копалин.

Поділ даних на однорідні гідрогеохімічні сукупності

Першим етапом камеральних досліджень є статистична обробка одержаної гідрогеохімічної інформації. Весь масив даних може бути розділений на однорідні вибірки. Поділ даних на однорідні гідрогеохімічні сукупності ґрунтується на обґрунтуванні стадії взаємодії у системі вода-порода та виділенні геохімічних типів вод. В основу вивчення геохімічних процесів у системі вода-порода покладено методи рівноважної термодинаміки та аналіз елементарних реакцій, початковими продуктами яких є основні породоутворюючі мінерали та вода, кінцевими – вторинні мінерали, а також іони та нейтральні молекули, які перейшли у рідку фазу. Як основні дослідження ступеня насичення вод до вторинних мінералів можуть бути запропоновані реакції.

Визначення параметрів розподілу хімічних елементів

Статистична обробка гідрогеохімічних даних проводиться на основі вимог інструкції з геохімічних методів пошуків, а також інших методичних рекомендацій.

У геохімії для обробки даних широко застосовується математична статистика, оскільки багато об'єктів, які вивчає геохімія, зокрема зміст елементів у природних системах, є випадковими величинами, тобто залежать від великої кількості факторів, що не піддаються обліку. У математичній статистиці такі величини прийнято характеризувати законами розподілу, т. е. залежностями самих випадкових величин від своїх ймовірностей.

З досвіду використання апарату математичного аналізу відомо, що абсолютна більшість випадкових явищ у природі з високим ступенем точності описується функціями кількох типів - основних законів розподілу. Найпоширенішими є нормальний та логнормальний закони розподілу.

Операції зі статистичної обробки конкретних геохімічних вибірок практично зводяться до перевірки відповідності емпіричних розподілів тому чи іншому закону розподілу та обчислення оцінок параметрів розподілу випадкової величини x у даній геохімічній сукупності. Відомі оцінки параметрів розподілу надалі служать основою для вирішення низки геологічних та геохімічних завдань.

У багатьох методичних роботах рекомендується обчислювати різні середні залежно від характеру розподілу, наприклад, середні арифметичні при вибіркових розподілах, що добре описуються нормальним законом, а середнє геометричне (або логарифмічні) при розподілах, що добре описуються логнормальним законом. Таким чином, при нормальному законі розподілу оцінюється:

$\bar{X}$ - середнє арифметичне вмісту хімічних елементів;

s - середнє квадратичне (стандартне) відхилення.

При логнормальному законі розподілу:

$\overline{\lg X}$ - середнє арифметичне логарифмів вмісту хімічних елементів (середнє геометричне);

s_{lg} - стандартне відхилення логарифмів змісту (стандартний множник).

Таким чином, основні оцінки параметрів розподілу вмісту елемента - середній арифметичний зміст, вибіркові дисперсії та середньоквадратичне (стандартне) відхилення вмісту. Для оцінки належності статистичного ряду до нормального чи логнормального закону розподілу використовується дві характеристики: асиметрія та ексцес розподілу. Асиметрія - чисельна характеристика, що виражає міру скошеності кривої, тобто відхилення її від нормального виду вправо чи вліво. Для характеристики більшого чи меншого підйому або зниження графіка емпіричної кривої розподілу, порівняно з нормальною кривою, використовується показник, що має назву ексцесу E . Умовою застосування нормального розподілу було дотримання нерівності (44), (45) [4, 5]:

$$\frac{A}{\sqrt{\frac{6}{N}}} \leq 3, \quad (44)$$

$$\frac{E}{2 \cdot \sqrt{\frac{6}{N}}} \leq 3, \quad (45)$$

а логнормального розподілу - дотримання нерівностей (46), (47):

$$\frac{A_{lg}}{\sqrt{\frac{6}{N}}} \leq 3, \quad (46)$$

$$\frac{E_{lg}}{2 \cdot \sqrt{\frac{6}{N}}} \leq 3, \quad (47)$$

де N - кількість точок у вибірці.

Середнє значення вмісту хімічних елементів у водах,

обчислене за умови відповідності закону розподілу приймається за фоновий зміст. Для нормального закону розподілу – це середнє арифметичне значення, для логнормального – середнє геометричне.

Ступінь контрастності вмісту хімічних елементів визначається на основі стандартизованого коефіцієнта контрастності (СКК), що є вищефоновим значенням, нормованим на середньоквадратичне відхилення (для нормального закону розподілу) або стандартний множник (для логнормального закону розподілу). СКК є аналогом показника контрастності, який використовується для характеристики слабких аномалій.

$$\text{СКК} = (C_i - C_{\phi})/\sigma, \quad (48)$$

де C_i - зміст елемента в точці; C_{ϕ} - фонове значення; σ (ϵ) - середньоквадратичне відхилення (стандартний множник). СКК може набувати значення менше нуля, що свідчить про зміст менше середнього. Значення СКК, яке дорівнює 1 приймається за верхню межу фону. Ступінь контрастності проводиться за такими значеннями СКК: менше 1 - нижче фонові та фонові змісти, від 1 до 2 - мінімальне аномальне значення, від 2 до 3 - помірно аномальне значення, більше 3 - різкоаномальне значення. Використання СКК дозволяє будувати адитивні та мультиплікативні комплексні аномалії.

Виявлення аномальних ділянок та оцінка їх перспективності

Моноелементні карти дають загальне уявлення про розподіл елементів у водах. Моноелементні карти можуть бути побудовані в «точках», що масштабуються за рівнем контрастності, а моноелементні ореоли можуть бути виділені за значеннями $\text{СКК} \geq 1$. Для деяких малокоонтрастних слабомігруючих елементів вищефонові значення СКК приймаються від 0 або 0,5.

Для побудови карт комплексних аномалій може бути покладений адитивний показник, обчислений за допомогою підсумовування $\text{СКК} > 1$ елементів, що належать до однієї геохімічної групи згідно з класифікацією Садецьки-Кардоша. Цей підхід дозволяє простежити структуру аномального гідрогеохімічного поля.

Так адитивний ореол № 1, що відображає магматичні процеси в межах району, що будується на основі сумарного показника, отриманого за допомогою складання СКК літофільних елементів - Li, Na, K, Cs, Rb, Ca, Be, Sr, Si, Al. Адитивний ореол № 2, що відображає залишкові процеси в магматичному вогнищі, будується на основі сумарного СКК, отриманого за допомогою підсумовування СКК пегматитофільних елементів - Ti, V, Zr, Mn, Sc, Y, PЗЕ, Th, U, Hf, Nb, Na, Mo, W, № 3) сидерофільних - Au, Fe, C, Ni, Ru, Rh, Pd, Pt, сульфо- халькофільних - Cu, Ag, Zn, Cd, Hg, As, Sb, Se, Te, оксихалькофільних елементів - Ge, Sn, Pb, Ga, Tl. Асоціації елементів кожної геохімічної групи відбивають певні процеси при рудоутворенні. Спільний їхній просторовий прояв дозволяє в межах досліджуваної ділянки виділити аномальне гідрогеохімічне поле.

Список літератури

Основні підручники та монографії

1. Кісь О.І., Григор'єва Л.В. *Гідрогеохімічні методи пошуків родовищ корисних копалин*. – К.: Наукова думка, 2005.
2. Швець В.М., Крайнов С.Р. *Основи гідрогеохімії*. – К.: Либідь, 2004.
3. Коваленко С.М., Плотнікова Н.О. *Гідрогеохімічні критерії пошуків уранових родовищ*. – К.: ІГН НАН України, 2012.
4. Бойко В.С., Петрук Д.Г. *Гідрогеохімія та її застосування у геологорозвідці*. – Львів: Видавництво Львівської політехніки, 2018.
5. Гавриш О.К., Малиш І.П. *Гідрогеохімічні дослідження в екології та геології*. – К.: НТУУ "КПІ", 2016.

Статті в наукових журналах

6. Лукіна Н.В., Семенюк О.В. *Гідрогеохімічні індикатори нафтогазоносних територій України // Геологія і геохімія горючих копалин*. – 2019. – № 3. – С. 45–58.

7. **Ковальчук І.П., Шевчук В.В.** *Гідрогеохімічні особливості родовищ важких металів у Карпатах* // Вісник Львівського університету. Серія геологічна. – 2020. – Вип. 34. – С. 78–92.
8. **Бабенко А.О., Григоренко М.С.** *Методика гідрогеохімічних пошуків золота в Україні* // Наукові праці Донецького національного університету. – 2017. – № 2. – С. 112–125.

Методичні рекомендації та нормативні документи

9. **ДСТУ Б В.2.3-19:2018** *Методи гідрогеохімічних досліджень при пошуках корисних копалин.*

10. Дисертації та автореферати

11. **Мельник Ю.О.** *Гідрогеохімічні критерії пошуків поліметалічних родовищ у Передкарпатті: Автореф. дис. ... канд. геол. наук.* – Львів, 2021.
12. **Сидоренко Т.В.** *Гідрогеохімічні дослідження вуглеводневих флюїдів Дніпровсько-Донецької западини: Дис. ... д-ра геол. наук.* – К., 2019.

Сучасні дослідження та зарубіжні джерела

13. **Reardon E.J., Fritz P.** *Geochemical and isotopic tracking in groundwaters for mineral exploration* // Journal of Geochemical Exploration. – 1987. – Vol. 28. – P. 399–427.
14. **Banks D., Frengstad B.** *Evolution of groundwater chemical composition in fractured crystalline rocks* // Applied Geochemistry. – 2006. – Vol. 21. – P. 1792–1814.
15. **Cidu R., Biddau R., Fanfani L.** *Impact of past mining activity on the quality of groundwater in SW Sardinia (Italy)* // Journal of Geochemical Exploration. – 2009. – Vol. 100. – P. 125–132.
16. **Nordstrom D.K.** *Hydrogeochemical processes governing the origin and fate of major and trace elements in mine waters* // Mine Water and the Environment. – 2011. – Vol. 30. – P. 39–56.

17. **Edmunds W.M., Smedley P.L.** *Groundwater geochemistry and health: an overview* // Geological Society, London, Special Publications. – 1996. – Vol. 113. – P. 91–105.

Перелік питань для самопідготовки

Теоретичні основи гідрогеохімічних методів

1. Що таке гідрогеохімічні методи пошуку корисних копалин?
2. Які основні принципи гідрогеохімічних досліджень?
3. Які типи підземних вод використовуються у гідрогеохімічних пошуках?
4. Як формується хімічний склад підземних вод у природних умовах?
5. Які фактори впливають на міграцію хімічних елементів у підземних водах?

Гідрогеохімічні аномалії та їх інтерпретація

6. Що таке гідрогеохімічна аномалія?
7. Які види гідрогеохімічних аномалій існують?
8. Як відрізнити природні аномалії від техногенних?
9. Які елементи-індикатори використовуються при пошуках рудних родовищ?
10. Які специфічні сполуки вказують на наявність нафти і газу?

Методика гідрогеохімічних досліджень

11. Які етапи включають гідрогеохімічні пошуки?
12. Які методи відбору проб підземних вод використовуються?
13. Які аналітичні методи застосовуються для вивчення складу підземних вод?
14. Як виконується статистична обробка гідрогеохімічних даних?
15. Які програмні засоби використовуються для моделювання гідрогеохімічних процесів?

Гідрогеохімічні пошуки різних типів родовищ

16. Які особливості гідрогеохімічних пошуків рудних родовищ?
17. Які елементи є індикаторами для золоторудних родовищ?
18. Які гідрогеохімічні ознаки характерні для уранових родовищ?
19. Як використовуються гідрогеохімічні методи при пошуках поліметалічних родовищ?
20. Які специфічні показники використовуються для пошуків рідкісноземельних елементів?
21. Які гідрогеохімічні критерії застосовуються для пошуків нафти і газу?
22. Як визначаються нафтогазові аномалії за складом підземних вод?
23. Які органічні сполуки свідчать про нафтогазоносність?

Гідрогеохімічні показники та їх аналіз

24. Які основні макро- та мікроелементи аналізуються у гідрогеохімічних дослідженнях?
25. Як визначається ступінь мінералізації вод і її значення для пошуків?
26. Як оцінюється окисно-відновний потенціал (Eh) вод?
27. Який вплив має рН на міграцію елементів у підземних водах?
28. Які існують методи визначення радіоактивних елементів у водах?
29. Як використовуються ізотопні методи у гідрогеохімічних дослідженнях?

Геохімічні бар'єри та їх роль у формуванні аномалій

30. Що таке геохімічні бар'єри?
31. Які типи геохімічних бар'єрів існують?
32. Як впливають бар'єри на накопичення елементів у водах?

33. Як визначаються зони вторинного збагачення за гідрогеохімічними даними?

Гідрогеохімічні карти та їх побудова

34. Які види гідрогеохімічних карт існують?

35. Як будується карта розподілу мікроелементів у підземних водах?

36. Які методи інтерполяції даних використовуються при картографуванні?

37. Як виконується прогнозування родовищ на основі гідрогеохімічних карт?

Поєднання гідрогеохімічних методів з іншими геологічними методами

38. Як інтегруються гідрогеохімічні дані з геофізичними методами?

39. Які переваги поєднання гідрогеохімії та дистанційного зондування?

40. Як використовуються гідрогеохімічні дані у комплексній геологічній розвідці?

Екологічні аспекти гідрогеохімічних досліджень

41. Як гідрогеохімічні методи використовуються для моніторингу екологічного стану?

42. Які проблеми виникають при забрудненні підземних вод у районах видобутку корисних копалин?

43. Як оцінюється вплив гірничодобувних робіт на гідрогеохімічний режим?

Сучасні тенденції та перспективи гідрогеохімічних досліджень

44. Які сучасні інноваційні методи використовуються у гідрогеохімії?

45. Як штучний інтелект і машинне навчання застосовуються в аналізі гідрогеохімічних даних?

46. Які перспективні напрями розвитку гідрогеохімічних пошуків?

Практичне застосування гідрогеохімічних методів

47. Наведіть приклади успішного застосування гідрогеохімічних методів у Україні.

48. Які типові помилки виникають при інтерпретації гідрогеохімічних даних?

49. Як організувати польові гідрогеохімічні дослідження?

50. Які нормативні документи регулюють гідрогеохімічні дослідження в Україні?



Харківський національний університет імені В.Н.Каразіна
Факультет геології, географії, рекреації і туризму
Кафедра фундаментальної та прикладної геології

**ГІДРОГЕОХІМІЧНІ МЕТОДИ ПОШУКІВ
РОДОВИЩ КОРИСНИХ КОПАЛЬНИХ**
Методичні рекомендації для практичних робіт

Навчально-методичний посібник

Укладач:
Тищенко І.І.

Харків -2024р

Зміст

	Стор.
Вступ.....	4
Цілі та завдання інтерпретації, оцінки та розбракування геохімічних аномалій.....	6
....	6
I. ІНТЕРПРЕТАЦІЯ ГЕОХІМІЧНИХ АНОМАЛІЙ.....	8
Практична робота № 1. Визначення статистичних параметрів геохімічного поля. Виділення геохімічних аномалій.....	8
Практична робота № 2. Порівняння двох об'єктів за середніми та дисперсіями.....	17
...	17
Практична робота № 3. Оцінка якості геохімічної зйомки.....	21
II. ОЦІНКА ГЕОХІМІЧНИХ АНОМАЛІЙ.....	25
Практична робота № 4. Упорядкування рядів зонального відкладення хімічних елементів.....	25
Практична робота № 5. Графічне зображення результатів літохімічних пошуків за первинними та вторинними ореолами. Визначення параметрів геохімічних аномалій.....	30
Практична робота № 6. Кількісна обробка даних літохімічних пошуків по потоках розсіювання.....	37
III. РОЗБРАКУВАННЯ ГЕОХІМІЧНИХ АНОМАЛІЙ.....	46

Практична робота № 7. Оцінка прогнозних ресурсів за геохімічними даними	
.....	46
Основні терміни та поняття.....	49
Список літератури.....	52
Додаток 1. Значення F-критерію Фішера для рівня значущості	
Р	=
0,05.....	54
Додаток 2. Значення t-критерію Стьюдента при рівні значимості Р =	
0,05	(двосторонній)
.....	55

Вступ

Геохімічні методи пошуків, що ґрунтуються на закономірностях розподілу хімічних елементів у різних геосферах, міцно увійшли до практики геологорозвідувальних робіт і широко застосовуються в усьому світі. Багаторічний досвід виявлення рудних родовищ за первинними, вторинними ореолами та потоками розсіювання довів безперечну корисність пошукової геохімії як єдиного прямого і відносно недорогого методу пошуків родовищ, який дозволяє оцінювати значні за масштабами площі порівняно невеликою кількістю проб. При цьому сумарні витрати на виробництво геохімічних робіт у сотні разів нижчі від вартості рудних об'єктів, що виявляються.

Предметом дослідження пошукової геохімії виступає геохімічне поле та його локальні аномалії. Практично будь-яке рудне родовище супроводжується первинними та вторинними ореолами основних та супутніх елементів, які можуть бути виявлені геохімічними методами. Проте виділення ореолів і потоків розсіювання, встановлення їхньої природи, промислової значущості і, як наслідок, прогнозна ефективність геохімічних пошуків багато в чому визначаються професіоналізмом геолога-геохіміка на етапі проведення кількісної інтерпретації геохімічних даних. У зв'язку з цим навички обробки даних геохімічних пошуків повинні бути невід'ємною складовою професійних знань бакалаврів-геологів та гідрогеологів.

Серед методів та прийомів прогнозування та оцінки родовищ з геохімічних ореолів найбільш відомі та широко застосовуються геостатистичні, які використовують статистичні співвідношення між характеристиками рудних тіл та пов'язаних з ними геохімічних ореолів. Даний посібник спрямовано на ознайомлення студентів з основними принципами цих методів і включає виклад способів кількісної інтерпретації геохімічних даних і

графічного зображення результатів, а також приклади типових завдань з докладним описом їх вирішення.

Цілі та завдання інтерпретації, оцінки та розбракування геохімічних аномалій

Під інтерпретацією геохімічних аномалій у пошуковій геохімії розуміють послідовність дій, що виникає за їх виявленням і продовжується до прийняття обґрунтованого рішення про ступінь перспективності об'єкта і доцільності його подальшого вивчення.

Оцінка геохімічної аномалії являє собою якісну та кількісну характеристику геохімічних параметрів виявленої аномалії, на основі яких визначаються її природа (рудна, безрудна, техногенна), продуктивність, тип прогнозованого оруднення, рівень розкриття аномалії (рівень ерозійного зрізу), промислова значущість. Кінцевим результатом оцінки геохімічної аномалії є підрахунок прогнозних ресурсів з корисними копалинами.

Розбракування геохімічних аномалій – це сукупність методичних прийомів, які дозволяють отримати відповіді на два питання: чи пов'язана дана аномалія з рудним об'єктом, і якщо так, то які параметри цього об'єкта (зокрема, чи можна віднести його до промислово значимих). Відповідь на перше питання виходить зазвичай вже за якісної оцінки аномалій, наприклад, шляхом виявлення геохімічної зональності елементів у межах геохімічного ореолу. Відповідь на друге питання вимагає кількісної інтерпретації аномалій, включаючи оцінку їх продуктивності.

У загальному випадку при інтерпретації, оцінці та розбракуванні геохімічних аномалій вирішуються такі основні завдання:

- виділення та оконтурювання геохімічних аномалій;
- визначення рудно-формаційної природи аномалій;
- виявлення особливостей внутрішньої будови аномалій (зональності);
- оцінка рівня ерозійного зрізу аномалій;

- розбраккування зон розсіяної та концентрованої рудної мінералізації;
- визначення умов залягання оруднення;
- оцінка масштабу оруднення.

Перелічені завдання вирішуються тією чи іншою мірою залежно від масштабу пошуків та ієрархічного рангу рудного об'єкта, що вивчається (рудний район, рудний вузол, рудне поле, родовище).

Широко поширені геостатистичні методи прогнозування та оцінки рудних об'єктів з геохімічних аномалій, включають, принаймні, п'ять самостійних операцій. На першому етапі оцінюються статистичні параметри розподілу елементів у геохімічному полі, на другому – у геохімічному полі виділяються аномалії шляхом обчислення нижньої аномальної межі. На третьому етапі досліджуються параметри геохімічної аномалії (геометричні розміри, елементний склад, середні характеристики вмісту елементів, їх кореляційні зв'язки, зональність, продуктивність, формаційну приналежність та ін.) та визначається її природа (рудна, ландшафтна, техногенна тощо), на четвертому етапі - проводиться оцінка прогнозних ресурсів за геохімічними даними, на п'ятому - виконується розбраккування геохімічних аномалій за рівнем перспективності та черговості їхнього подальшого вивчення.

І. ІНТЕРПРЕТАЦІЯ ГЕОХІМІЧНИХ АНОМАЛІЙ

Тема. 1. Визначення статистичних параметрів геохімічного поля. Виділення геохімічних аномалій

Оцінка рівня геохімічного фону. Виділення геохімічних аномалій прийшло в пошукову геохімію з практики інтерпретації геофізичних полів, де неоднорідність структури поля оцінюється стосовно фону.

Геохімічний фон (C_f) є середнім вмістом хімічного елемента в межах нормального геохімічного поля. Для його оцінки вибирається та частина площі виконаної геохімічної зйомки, де витримані ландшафтно-геохімічні умови, однотипні за хімізмом гірські породи та відсутні явні аномалії. Способи оцінки геохімічного тіла залежать від математичного закону, якому підпорядковується розподіл вмісту елементів у вибірці (нормальному чи логнормальному).

Для макроелементів (породоутворюючих) характерний нормальний розподіл, коли зміна вмістів від точки до точки визначається сумірним та незалежним впливом великої кількості факторів (геологічних, геохімічних, біокліматичних та ін). У цьому випадку графік функції розподілу, який отримав назву кривої Гауса, матиме дзвіноподібну форму з одним максимумом у точці m і симетрією щодо прямої $x = m$ (Рис. 1). Розмір m для нормального закону

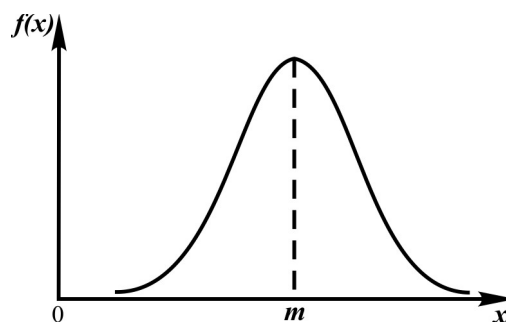


Рис. 1. Графік функції нормального розподілу (крива Гауса)

дорівнює середньому арифметичному, в той же час вона відповідає значенню величини x , що найбільш часто зустрічається, або її моді, і збігається з

медіаною - значенням, що ділить всю сукупність даних навпіл. У зв'язку з цим при нормальному розподілі рівень геохімічного фону (C_{ϕ}) є середнім арифметичним, найбільш часто зустрічається (модальний) і медіанний вміст елемента в межах однорідної ділянки.

На відміну від макроелементів, для рудних компонентів розподіл вмістів найчастіше менш упорядковано, і графік функції розподілу відрізняється деякою асиметрією. Однак після переведення вмісту елементів у десяткові логарифми він знову відповідатиме кривій Гаусса, і в цьому випадку говорять про логнормальний закон розподілу. Геохімічний фон (C_{ϕ}) для такого розподілу вмістів дорівнюватиме величині антилогарифму від середнього арифметичного десяткових логарифмів вмісту елемента у вибірці.

Таким чином, за нормального закону розподілу рівень фону визначається за формулою 1.1:

$$C_{\phi} = \frac{\sum_{i=1}^n C_i}{n} \quad (1.1),$$

при логнормальному – за формулою 1.2:

$$C_{\phi} = \text{ant lg} \frac{\sum_{i=1}^n \lg C_i}{n} \quad (1.2),$$

де n - кількість проб у вибірці, C_i - вміст елемента в пробі.

Завдання визначення математичного закону, якому підпорядковується той чи інший розподіл вмісту елементів у вибірці, вирішується двома методами. Перший з них (графічний) полягає в побудові гістограм або кумулятивних кривих розподілу частот народження вмістів елементів і дозволяє висловлювати гіпотезу про вид розподілу. Другий метод (математичний) дає можливість перевірити цю гіпотезу за допомогою про «критеріїв згоди» (критерій Пірсона та ін.).

У практиці інтерпретації геохімічних даних широке застосування отримав досить простий та наочний метод побудови гістограм. Він полягає у визначенні математичного закону за формою гістограми розподілу частоти вмісту елементів. Симетрична форма, коли максимальна частота народження розташована в середині і поступово знижується до обох кінців, характерна для нормального закону розподілу, асиметрична – для логнормального (рис. 2).

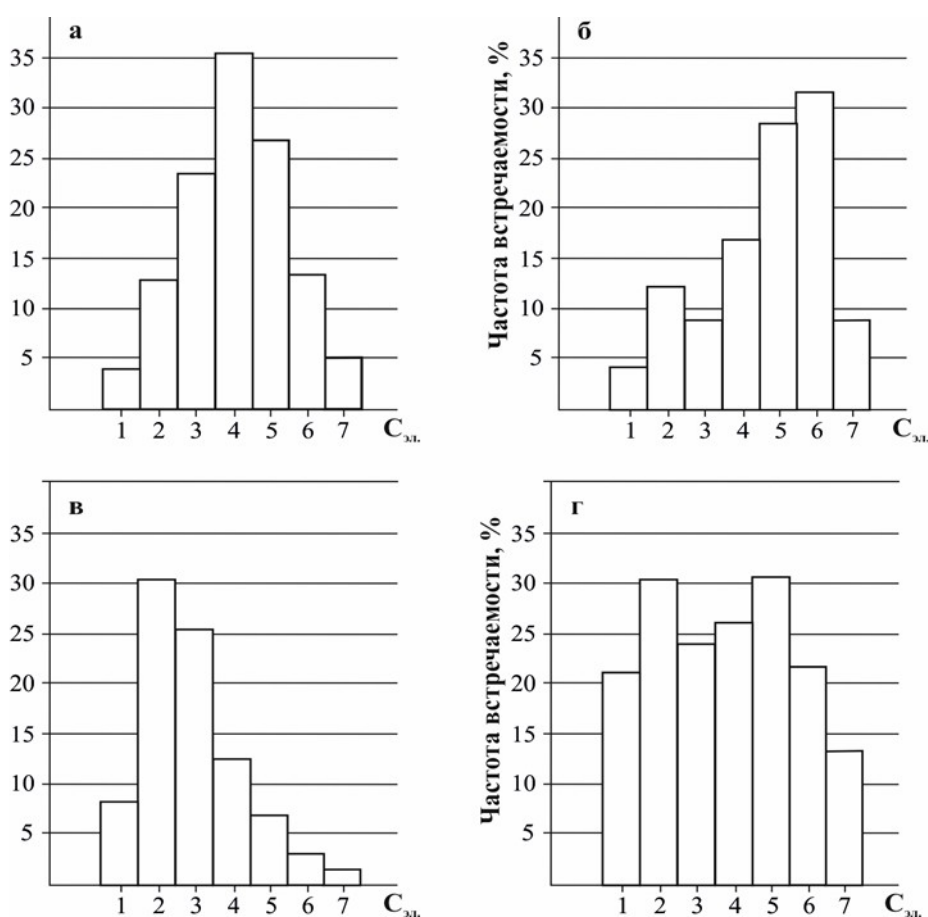


Рис. 2. Основні форми гістограм розподілу: а–симетрична; б - г–асиметрична: б–негативно скошений розподіл; в–позитивно скошений розподіл; г – гребінка

Оцінка неоднорідності розподілу елементів у фоновому режимі.

У кожній окремій точці геохімічного поля навіть у межах безрудної ділянки з однорідними геологічними та ландшафтно-геохімічними умовами фонові змісти елементів характеризуються деяким розкидом значень. Для характеристики рівня таких відхилень від середньофонового значення за нормального розподілу використовується величина стандартного відхилення (1.3):

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (C_i - C_{\phi})^2}{n - 1}} \quad (1.3).$$

У разі логнормального закону роль стандартного відхилення виконує безрозмірну величину ε , що отримала назву «стандартний множник» і визначається як антилогарифм стандартного відхилення десятичних логарифмів змісту (1.4):

$$\varepsilon = \text{ant lg } S_{\lg} \quad (1.4).$$

Стандартне відхилення (стандартний множник) є найважливішою характеристикою нормального геохімічного поля, що дозволяє судити про ступінь неоднорідності геохімічного фону – чим вище значення $S(\varepsilon)$, тим більша величина випадкових коливань фону в межах ділянки зйомки. Спроби встановлення конкретних причин подібних відхилень фонових змістів від їхнього середнього рівня позбавлені практичного сенсу та свідомо приречені на невдачу, проте за статистичної обробки геохімічних даних без урахування стандартного відхилення (стандартного множника) неможливе виділення геохімічних аномалій.

Виділення геохімічних аномалій проводиться за величиною порога аномальності (C_A) – найменшого значення вмісту хімічного елемента, яке можна вважати з деяким ступенем ймовірності, що виходять за межі коливання фону. Цей параметр пов'язує рівень геохімічного фону зі стандартним відхиленням при нормальному розподілі (1.5):

$$C_A = C_{\phi} + t \times S \quad (1.5),$$

або зі стандартним множником при логнормальному розподілі (1.6):

$$C_A = C_{\phi} \times \varepsilon^t \quad (1.6).$$

Ймовірність попадання деякої кількості проб до аномальних за рахунок випадкових коливань фону залежить від вибору величини $t > 0$. Якщо прийняти C_A на рівні $t=3$ («жорсткий» варіант), ймовірність помилкового віднесення коливань фону в розряд геохімічних аномалій складе 99,86%, проте при цьому буде втрачено частину слабких аномалій, що лише незначно відрізняються від рівня C_{ϕ} і мають відношення до рудних об'єктів, що глибоко залягають. Якщо прийняти C_A лише на рівні $t=1$ («м'який» варіант), всі слабкі аномалії виділятися для подальшого вивчення, але при цьому до числа буде помилково віднесено ще 15,87% фонових змістів елементів. При пошукових роботах загальна кількість таких фіктивних аномалій може досягати кількох тисяч. Їхній геологічний огляд, деталізація та оцінка в повному обсязі неможливі, внаслідок чого без уваги можуть залишитися рудні аномалії, і в результаті геохімічні пошуки виявляться мало результативними.

У зв'язку з цим існує певне правило вибору величини t . Коефіцієнт $t=3$ (правило «трьох стандартів») використовується лише у разі оцінки одиничних точок спостережень з аномальними значеннями ознаки. Якщо число аномальних проб більше, а просторове угруповання передбачає їхню загальну природу, застосовують більш «м'який» варіант розрахунку

$$t = \frac{3}{\sqrt{m}},$$

де m – кількість просторово зближених точок (наприклад, на одному профілі та/або на сусідніх профілях), що допускають об'єднання їх в один контур.

Розмір m береться не більше від 1 до 9, тому що подальше її збільшення може призвести до значного зростання хибних (необґрунтовано, випадково виділених) геохімічних аномалій.

Поріг аномальності у разі при нормальному розподілі визначається за такою формулою 1.7:

$$C_A = C_\phi + S \times \frac{3}{\sqrt{m}} \quad (1.7),$$

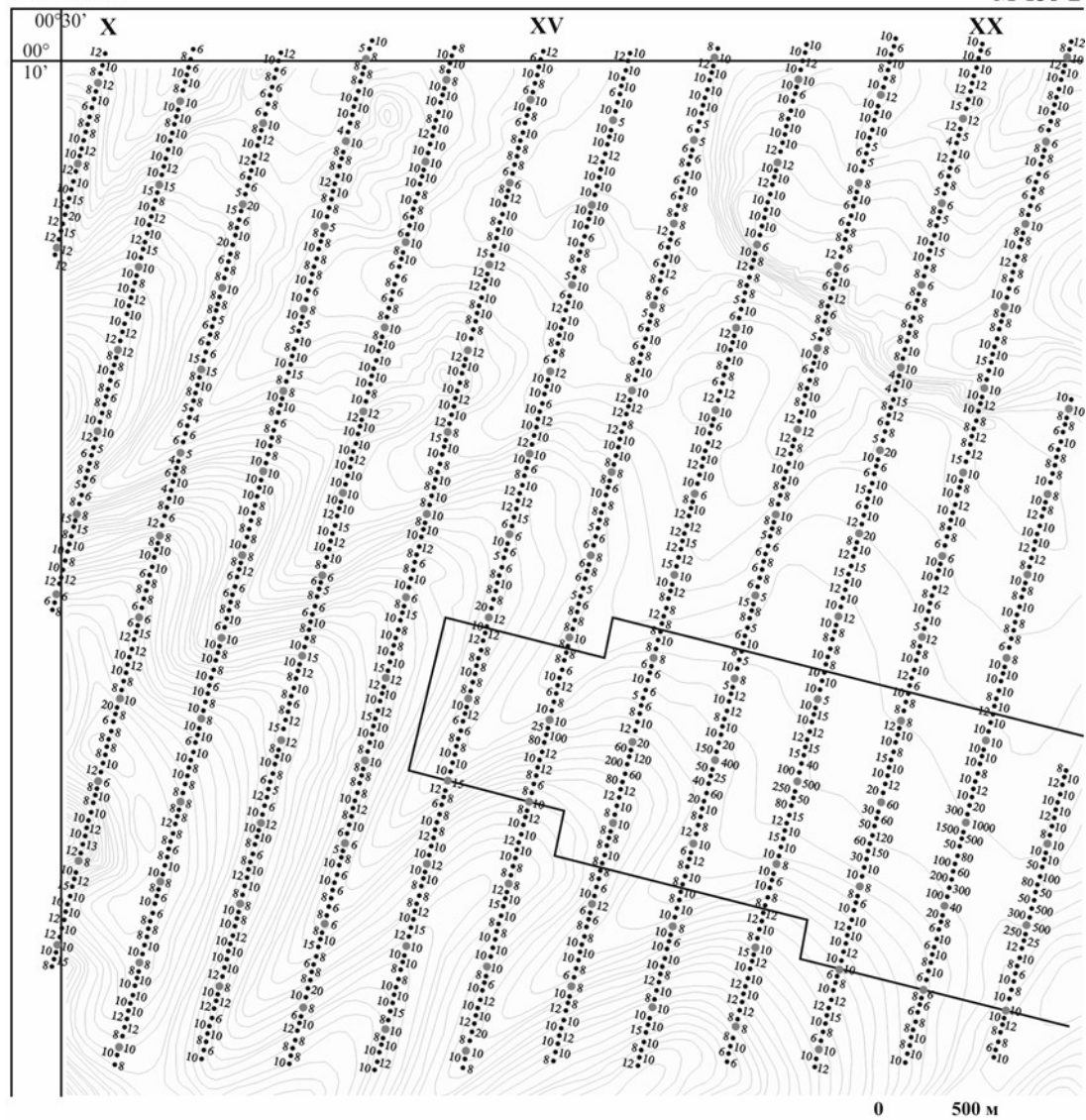
при логнормальному – за формулою 1.8:

$$C_A = C_\phi \times \varepsilon^{\frac{3}{\sqrt{m}}} \quad (1.8).$$

З урахуванням вищесказаного, виділення аномалій обчислюється дев'ять значень порога аномальності C_A . Перевірені вмісти в зближених точках випробування вважаються аномальними, якщо кожного з них подолано відповідний поріг аномальності: $C_i \geq C_{Am}$.

Наприклад, виділення геохімічних аномалій обчислено значення порога аномальності: $C_{A1} = 22$ г/т, $C_{A2} = 17$ г/т, ..., $C_{A9} = 12$ г/т. Виходячи з отриманих даних, дев'ять і більше точок можуть бути оконтурені як аномалії за умови, що вміст елемента в кожній з них становить ≥ 12 г/т. Дві сусідні точки можна вважати такими, що належать до єдиної аномалії, якщо вміст елемента в кожній з них не менше 17 г/т. Однак, якщо хоча б в одній із двох точок елемента менше 17 г/т, а в іншій його вмісту не досягають 22 г/т, то жодну з них не можна вважати аномальною. З іншого боку, якщо навіть у одиничній точці зйомки, без «підозрілих» сусідів, вміст елемента становить ≥ 22 г/т, вона визнається аномальною та оконтурюється на карті як локальна аномалія.

Приклад завдання. Визначити статистичні параметри нормального геохімічного поля (C_ϕ, ε) і поріг аномальності ($C_{A1}, C_{A2}, C_{A3}, \dots, C_{A9}$) свинцю в елювіо-делювії за даними літохімічної зйомки масштабу 1: 50000 (рис. 3).



Умовні позначення

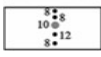
-  ізолінії рельєфу
-  профілі, точки геохімічного опробування вмісту Рb
-  ділянка явної аномалії, яка виключається з розгляду при оцінці параметрів геохімічного фону

Рис. 3. Фрагмент поелементної картки-рознесення результатів спектрального аналізу проб пошукової літохімічної зйомки масштабу 1:50 000

Вибірка складається з перших (одинадцятих, двадцять перших і т.д.) точок знімальної мережі.

Хід виконання. Пропонована карта є фрагментом поелементної карти-рознесення, на якій біля пікетів знімальної мережі виписані дані спектрального аналізу проб у зручних для цього одиницях, в даному випадку 10-4% Pb. У південно-східній частині карти виразно виділяється геохімічна аномалія, яка йде за межі площі. Район цієї явної аномалії в межах, що візуально відносяться до галузі геохімічного фону, з розгляду виключаємо.

Розрахунок параметрів фону та порога аномальності свинцю ведемо у програмі MS Excel, де складаємо таблицю зі значень змісту елемента, знятих з фрагмента картки-рознесення.

Закон розподілу, якому підпорядковуються змісту Pb, визначаємо формою гістограми. Для її побудови в програмі MS Excel використовуємо значення вмісту Pb у вибірці (відкладаємо по горизонтальній осі) і розраховані в % показники частоти відповідності вмісту (відкладаємо по вертикальній осі). Асиметрична форма гістограми свідчить про підпорядкування змісту свинцю логнормальному закону розподілу (рис. 4).

Подальші розрахунки статистичних параметрів нормального геохімічного поля та порога аномальності виконуємо за формулами для логнормального розподілу: 1.2–геохімічне фон по lgC_{Pb} , 1.4–стандартний множник по lgC_{Pb} та 1.8–поріг аномальності. Обчислені

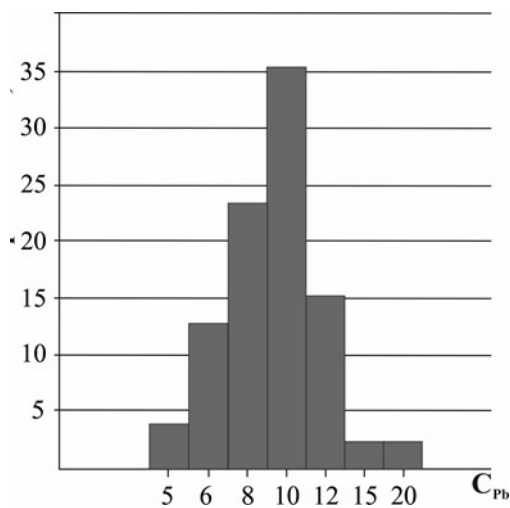


Рис. 4. Гістограма розподілу частоти зустрічальності вмісту свинцю

статистичні параметри нормального геохімічного поля становлять $C_{\phi} = 8,9 \times 10^{-4} \%$ і $\varepsilon = 1,35$; поріг аномальності $C_{A1} = 25 \times 10^{-4} \%$; $C_{A2} = 20 \times 10^{-4} \%$; $C_{A3} - C_{A7} = 15 \times 10^{-4} \%$; $C_{A8} - C_{A9} = 12 \times 10^{-4} \%$. Таким чином, на карті як аномалію свинцю можна оконтурити одну точку із вмістом елемента $25 \times 10^{-4} \%$, дві сусідні точки з $Pb = 20 \times 10^{-4} \%$, від трьох до семи точок із $Pb = 15 \times 10^{-4} \%$ і від восьми і більше точок із вмістом $Pb = 12 \times 10^{-4} \%$.

Практична робота № 2. Порівняння двох об'єктів за середніми та дисперсіями

При геохімічних дослідженнях нерідко потрібно дати обґрунтований висновок про схожість або відмінність двох і більше геологічних об'єктів (виходів однотипних інтрузивних порід, зон мінералізації тощо). При цьому часто завдання порівняння доводиться вирішувати за обмеженою кількістю спостережень будь-якої ознаки. У цих умовах вона зводиться до вирішення питання про те, чи суттєві відмінності у спостережуваних величинах ознаки, чи вони обумовлені випадковими факторами. Найчастіше у пошуковій геохімії об'єкти порівнюються за двома основними параметрами розподілу у них змістів – середнього значення (C_{ϕ}) та дисперсії (S^2).

Значимість відмінностей двох оцінок дисперсій S_1^2 (велика) та S_2^2 (менша) за вибірками обсягом відповідно n_1 і n_2 якогось показника встановлюється за допомогою F-критерію Фішера за формулою 2.1. за нормального закону розподілу:

$$F = \frac{S_1^2}{S_2^2} \quad (2.1),$$

за формулою 2.2. при логнормальному законі розподілу:

$$F = \frac{(\lg \varepsilon_1)^2}{(\lg \varepsilon_2)^2} \quad (2.2).$$

Число ступенів свободи для F-критерію Фішера (2.3):

$$f = n - 1 \quad (2.3).$$

Якщо обчислене значення критерію F більше критичного для певного рівня значущості ($F_{табл.}$) і відповідних чисел ступенів свободи для чисельника та знаменника, то дисперсії вважаються різними.

Значення відмінностей двох оцінок середніх величин (наприклад, $C_{\phi 1}$ і $C_{\phi 2}$) з близькими значеннями дисперсій визначається за допомогою t-критерію Стюдента за нормального закону розподілу за формулою 2.4:

$$t = \frac{C\phi_1 - C\phi_2}{\sqrt{\frac{S\phi_1^2}{n_1} + \frac{S\phi_2^2}{n_2}}} \quad (2.4),$$

за логнормального закону розподілу за формулою 2.5:

$$t = \frac{\lg C\phi_1 - \lg C\phi_2}{\sqrt{\frac{(\lg \varepsilon_1)^2}{n_1} + \frac{(\lg \varepsilon_2)^2}{n_2}}} \quad (2.5).$$

Число ступенів свободи для двостороннього t-критерію Стюдента (2.6):

$$f = (n_1 + n_2) - 1 \quad (2.6).$$

При $t > t_{\text{табл.}}$ різницю між середніми величинами визнаються статистично значимими. У разі $t < t_{\text{табл.}}$ обидві порівнювані вибірки може бути об'єднані, т.к. належать до однієї генеральної сукупності.

Приклад завдання. Золоторудне родовище N рудного району генетично пов'язують із метаморфічними породами удерейської світи протерозойського віку. За геологічними даними оточення складено вуглецевими та біотит-серицитовими сланцями. Рудовмісними вважаються вуглецеві сланці. При випробуванні відкладень удерейської світи з метою оцінки їхньої спеціалізації на золото на одній із ділянок району було отримано такі результати (табл. 1).

Таблиця 1. Вміст золота у сланцях удерейської світи

Сланці біотит-серицитові				Сланці вуглецеві			
№ проби	C _{Au} , г/т	№ проби	C _{Au} , г/т	№ проби	C _{Au} , г/т	№ проби	C _{Au} , г/т
1	4,5	14	3,0	1	7,0	21	3,5
2	1,7	15	5,3	2	7,0	22	12,3
3	2,4	16	12,0	3	6,9	23	3,0
4	7,4	17	15,0	4	5,0	24	10,0
5	2,2	18	2,3	5	10,0	25	8,0
6	2,7	19	2,9	6	14,7	26	12,0
7	4,0	20	3,6	7	5,9	27	2,7
8	3,3	21	3,1	8	8,9	28	9,3
9	4,0	22	2,1	9	6,3	29	11,0

10	11,0	23	5,1	10	5,3	30	7,3
11	12,0	24	4,3	11	5,9	31	2,7
12	2,9	25	3,5	12	8,3	32	5,5
13	8,0	26	2,9	13	15,0	33	5,0
				14	4,0	34	8,3
				15	6,8	35	7,0
				16	11,9	36	12,9
				17	12,0	37	9,0
				18	11,0	38	13,0
				19	10,0	39	4,5
				20	4,3	40	6,3

Користуючись наявними аналітичними даними, визначити параметри розподілу золота у вуглецевих та біотит-серицитових сланцях, порівняти виділені типи сланців за критеріями Фішера та Стьюдента, визначити, чи суттєві відмінності між геологічними об'єктами за дисперсіями та середніми значеннями. Розподіл золота у сланцях підпорядковується логнормальному закону.

Хід рішення. Розрахунки ведемо у програмі MS Excel. Обчислюємо параметри розподілу золота окремо для вуглецевих та біотит-серицитових сланців за формулами 1.2 (геохімічний фон) та 1.4. (стандартний множник): сланці біотит-серицитові— $C_{\Phi} = 4,17$ г/т, $\lg C_{\Phi} = 0,62$, $\varepsilon = 1,82$, $\lg \varepsilon = 0,26$; сланці вуглецеві— $C_{\Phi} = 7,26$ г/т, $\lg C_{\Phi} = 0,86$, $\varepsilon = 1,59$, $\lg \varepsilon = 0,20$.

Визначаємо F-критерій Фішера за формулою 2.2, при цьому у чисельнику використовуємо більше значення ε : $F = (0,26)^2 / (0,20)^2 = 0,07 / 0,04 = 1,68$. Число ступенів свободи для чисельника (сланців біотит-серицитових) становить $f_1 = 26 - 1 = 25$, для знаменника (сланців вуглецевих) $f_2 = 40 - 1 = 39$.

Порівнюючи отримані результати з табличними даними (додаток 1), встановлюємо, що обчислене значення критерію F менше критичного для рівня значущості $P = 0,05$ (95%) та відповідних чисел ступенів свободи для чисельника та знаменника ($F_{табл.} = 2,11$). Отже, спостерігаються різницю між

дисперсіями біотит-серицитових і вуглецевих сланців статистично не значущі.

Обчислюємо t -критерій Стьюдента за формулою 2.5, враховуючи, що як $S_{ф1}$ необхідно використовувати більше значення: $t = (0,86 - 0,62) / \sqrt{(0,20) / 2 + (0,26) / 2} = 0,24 / 0,06 = 4,03$. Число ступенів свободи для t -критерія $f = 26 + 40 - 1 = 65$. Порівнюючи отримані результати з табличними даними (додаток 2), встановлюємо, що обчислене значення критерію t більше критичного для рівня значущості $P = 0,05$ (95%) та відповідного числа ступенів свободи ($t_{табл.} = 1,9986$). Отже, спостерігаються відмінності середніх значень для біотит-серицитових та вуглецевих сланців статистично значущі, і припущення про переважну спеціалізацію на золото вуглецевих сланців удерейської почту підтверджується математично.

Практична робота № 3. Оцінка якості геохімічної зйомки

Якість пошукових геохімічних зйомок визначається відтворюваністю їх результатів при дворазових незалежних спостереженнях за випадково вибраними профілями та точками. Для цього в ході польових робіт передбачено контрольне випробування, обсяг якого має становити не менше ніж 3% від загального обсягу проб.

У камеральний період якість геохімічних робіт визначається шляхом обчислення відносної середньої систематичної ($S_{\text{сист.}}$) та випадкової ($S_{\text{випадк.}}$) похибки, значення яких не повинні перевищувати встановлених допусків. Наявність великої систематичної похибки, що характеризує якість аналітичних досліджень, не вимагає переробки робіт, необхідно лише негайно виявити та усунути її причину. Основними з них при спектральному аналізі є: а) невідповідність аналізованого матеріалу (проби) та еталонів за валовим та мінералогічним аналізом; б) стійкі, але невраховані порушення умови проведення аналізу (режим зйомки спектру, прояв платівки тощо). Випадкова похибка характеризує головним чином якість польової геохімічної зйомки і викликається дуже великою кількістю причин, що не піддаються точному обліку. У зв'язку з цим перевищення величиною $S_{\text{случ.}}$ допустимих значень означає брак геохімічної зйомки та тягне за собою повторне геохімічне випробування.

Спектральний аналіз ґрунтується на принципах порівняння—скільки разів зміст визначається елемента в даній пробі відрізняється від його змісту в еталонній пробі. У зв'язку з цим усі обчислення похибок геохімічних зйомок ведуться за логарифмами вмісту.

Для оцінки відносної середньої систематичної похибки $S_{\text{сист.}}$ визначають середню систематичну похибку $\Delta_{\text{сист.}}$ (3.1):

$$\Delta_{\text{сист.}} = \frac{(\lg C_{i_1} - \lg C_{k_1}) + (\lg C_{i_2} - \lg C_{k_2}) + \dots + (\lg C_{i_n} - \lg C_{k_n})}{n} \quad (3.1),$$

де C_i - зміст елемента в рядовій пробі, C_k - вміст елемента в контрольній пробі, n - кількість проб, що піддалися контролю.

Антилогарифм середньої систематичної похибки дає величину $S_{\text{сист.}}$ (3.2), яка показує, у скільки разів перші результати систематично більші або менші за другі:

$$S_{\text{сист.}} = \text{ant } \lg \Delta_{\text{сист.}} \quad (3.2).$$

Значення $S_{\text{сист.}}$ в інтервалі від 0,95 до 1,05 вважаються допустимими. Якщо величина $S_{\text{сист.}}$ виходить межі 0,9-1,1, середня систематична похибка підлягає винятку, навіщо $\Delta_{\text{сист.}}$ алгебраїчно віднімають з усіх $\lg C_i$. За отриманими даними без істотної систематичної розбіжності ($\lg C_i^*$) обчислюють середню випадкову похибку геохімічної зйомки $\Delta_{\text{випадок.}}$ (3.3):

$$\Delta_{\text{случ.}} = \frac{|\lg C_{i_1} - \lg C_{k_1}| + |\lg C_{i_2} - \lg C_{k_2}| + \dots + |\lg C_{i_n} - \lg C_{k_n}|}{n \times \sqrt{2}} \quad (3.3).$$

Розмір відносної середньої випадкової похибки $S_{\text{случ.}}$ є антилогарифмом середньої випадкової похибки $\Delta_{\text{випадок.}}$ (3.4):

$$S_{\text{случ.}} = \text{ant } \lg \Delta_{\text{случ.}} \quad (3.4)$$

і показує, у скільки разів отримані значення вмісту елементів більші або менші за істинні. Відповідно до «Інструкції... з геохімічних методів пошуків рудних родовищ» значення $S_{\text{случ.}}$ не повинно перевищувати 1,6 при відборі проб пухких утворень та рослин та 2,0—у разі випробування корінних порід, тобто. виміряні вмісту елементів у геохімічному полі можуть у середньому відрізнятись від істинних не більше ніж у $1,6 \pm 1$ або у $2,0 \pm 1$ рази відповідно. За більшої величини випадкової похибки зйомка вважається шлюбом.

До пар проб (C_i і C_k), якими роблять підрахунок похибки, включають лише ті, де хоча у одній пробі з двох виявлено значний зміст елемента. Якщо при цьому в іншій пробі елемент не встановлений, їй приписується зміст, що дорівнює половині порога чутливості аналізу.

Приклад завдання. Визначити якість виконаного літохімічного випробування на мідь для ділянки «Пошукова» за пікетами 0-31 профілю 104 шляхом зіставлення результатів первинної та повторно-контрольної зйомки (табл. 2) та обчислення відносної середньої систематичної ($S_{сист.}$) та випадкової ($S_{випад.}$) похибок.

Таблиця 2. Вміст міді у рядових (C_i) та контрольних (C_k) пробах ділянки «Пошукова»

Профіль/пікет	Cu, 10-3%		Профіль/пікет	Cu, 10-3%	
	C_i	C_k		C_i	C_k
104/0	5	4	104/16	6	8
1	10	6	17	10	8
2	4	1	18	10	10
3	8	10	19	10	8
4	20	10	20	8	5
5	15	20	21	12	8
6	10	8	22	15	8
7	25	12	23	10	6
8	8	8	24	6	4
9	8	10	25	8	5
10	25	15	26	8	20
11	8	15	27	8	20
12	20	25	28	8	5
13	15	15	29	25	12
14	15	25	30	8	7
15	12	30	31	12	6

Хід рішення. Розрахунки ведемо у програмі MS Excel. Обчислюємо десяткові логарифми вмісту міді у рядових (C_i) та контрольних (C_k) пробах $\lg C_i$ та $\lg C_k$. Знаходимо $\Delta_{сист.}$ за формулою 3.1 ($\Delta_{сист.} = 1,96/32 = 0,06$) та $S_{сист.}$ за формулою 3.2 ($S_{сист.} = \text{antlg } 0,06 = 1,15$). Отримане значення $S_{сист.}$ виходить за межі встановленого інструкцією інтервалу 0,9-1,1, тому для виключення систематичної похибки величину $\Delta_{сист.}$ алгебраїчно віднімаємо з усіх $\lg C_i$. За виправленими значеннями ($\lg C_i^*$) обчислюємо $\Delta_{випадок.}$, Використовуючи формулу 3.3. У цьому враховуємо, різниця логарифмів вмістів у

рядових і контрольних пробах визначається за модулем, тобто. всі отримані значення мають бути позитивними ($\Delta_{\text{випадок}} = 6,36 / (32 \times \sqrt{2}) = 6,36 / 45,25 = 0,14$). Знаходимо $S_{\text{випад.}}$ за формулою 3.4 ($S_{\text{випад.}} = \text{antlg } 0,14 = 1,38$). Розрахована величина $S_{\text{випад.}}$ не перевищує допустимої при відборі проб пухких утворень межі в 1,6, що свідчить про задовільну якість виконаного в межах ділянки «Пошукова» літохімічного випробування на мідь.

II. ОЦІНКА ГЕОХІМІЧНИХ АНОМАЛІЙ

Практична робота № 4. Упорядкування рядів зонального відкладення хімічних елементів.

Однією з найважливіших характеристик первинних ореолів розсіювання є їхня зональність. Вона проявляється у закономірній зміні вмістів елементів у різних частинах ореолу. Розрізняють зональність осьову, поздовжню та поперечну. *Осьова* (вертикальна) зональність розвивається у бік руху гідротермальних розчинів (зазвичай по повстанню рудного тіла), *поздовжня* – у бік розтікання розчинів по простяганню рудного тіла, *поперечна* – у бік, перпендикулярному до осьової площини рудного тіла, тобто вхрест простягання ореолу.

Для вирішення найважливішого завдання геохімічних пошуків по первинних ореолах – виявлення сліпого оруднення – головне значення має осьова (вертикальна) зональність, що грає провідну роль в оцінці рівня ерозійного зрізу оруднення.

Найбільш докладно ряд осьової (вертикальної) зональності вивчений для гідротермальних сульфідних родовищ. В узагальненому вигляді він виглядає наступним чином (знизу вгору): W – Be – As₁ – Sn – Au₁ – U – Mo – Co – Ni – Bi – Au₂ – Cu – Zn – Pb – Ag – Hg – As₂ – Sb – Ba – J, Br.

По відношенню до сульфідовміщуючих (наприклад, поліметалевих) руд ці елементи можна розділити на підрудні (W, Mo, Co, Ni), рудні (Cu, Pb, Zn, Au) і надрудні (Ag, As, Hg). Звичайно, вони присутні в підвищених концентраціях у всьому обсязі первинного ореолу, але їх кількісні співвідношення змінюються дуже контрастно знизу вгору, дозволяючи оцінювати рівень зрізу первинного ореолу та масштаби оруднення.

Для виявлення зональності первинних ореолів існують різні методи складання рядів зонального відкладення елементів, проте найширше застосування на практиці геохімічних робіт отримала методика, запропоно-

вана С.В. Григоряном і що увійшла в діючу «Інструкцію з геохімічних методів пошуків рудних родовищ». Вона заснована на розрахунку показника зональності елементів-індикаторів оруднення, який є відношенням лінійної продуктивності ореолу даного елемента до суми продуктивностей ореолів всіх елементів-індикаторів оруднення в первинному ореолі.

За результатами розрахунку складається ряд зональності, який відображає величини відносного накопичення елементів по горизонтах первинного ореолу, що вивчається в напрямку осьової зональності. Елементи з максимальними показниками зональності на нижніх горизонтах розташовуватимуться у лівій частині ряду (індикатори нижніх частин ореолів), на верхніх горизонтах – у правій частині.

Для уточнення розташування у ряді зональності елементів, максимальні значення показників зональності яких встановлені на одних і тих же горизонтах, розраховується градієнт показника зональності у досліджуваному напрямку за формулою 4.1:

$$G = \frac{\sum_{i=1}^n \frac{D_{\max}}{D_i}}{n} \quad (4.1),$$

де G – градієнт показника зональності; $D_{\max}$ – максимальне значення показника зональності цього елемента; D_i – значення показника зональності цього елемента на i -горизонті; n – число горизонтів (крім горизонту максимального накопичення).

При порівнянні елементів, максимальне накопичення яких встановлено на крайньому нижньому горизонті, у низці зональності вони розташовуються за зменшенням градієнта, тобто чим вище градієнт, то лівіше (нижче) місце елемента у ряду зональності. Коли максимальні значення показників зональності елементів встановлені в крайньому верхньому горизонті, серед зональності вони розташовуються за зростанням градієнта, тобто. що вище градієнт, то правіше (вище) місце елемента у ряду зональності.

У тих випадках, коли максимальне відносне накопичення кількох елементів спостерігається на рівні середніх горизонтів, для уточнення їх розташування в ряді зональності використовується різниця градієнтів G_1 - G_2 , де G_1 - градієнт повстання рудної зони, G_2 - градієнт падіння від рівня максимального накопичення елемента. Послідовність відкладення цих елементів у ряді зональності визначатиметься величиною різниці градієнтів—чим вона більша, тим лівіше місце елемента в ряді зональності і навпаки.

Приклад завдання. На основі даних про лінійну продуктивність ореолів на різних рівнях Північної рудної зони родовища «Перевальне» (табл. 3) визначити ряд зонального відкладення елементів за методом С.В. Григоряна.

Хід рішення. Обчислюємо показники зональності кожного елемента на всіх горизонтах випробування шляхом поділу лінійної продуктивності і елемента на сумарну продуктивність елементів даного горизонту (наприклад, $P_{Pb}/P_{Pb+Cu+Zn+Ag+Mn} = 40,75/213,79 = 0,191$). Зводимо дані до таблиці (табл. 4). Для перевірки правильності обчислень розраховуємо суму показників зональності по кожному горизонту, яка повинна дорівнювати 1.

Таблиця 3. Лінійна продуктивність ореолів на різних рівнях Північної рудної зони родовища «Перевальне»

Елементи	Горизонти опробування		
	+100	+200	+300
Pb	40,75	85,5	28,28
Zn	40,66	88,5	30,23
Cu	4,07	1,95	1,61
Ag	0,586	0,271	0,082
Mn	127,72	41,12	73,1
Сума	213,79	217,34	133,30

Таблиця 4. Показники зональності елементів на різних рівнях Північної рудної зони родовища «Перевальне»

Елементи	Горизонти опробування		
	+100	+200	+300

Pb	0,191	0,393	0,212
Zn	0,190	0,407	0,227
Cu	0,019	0,009	0,012
Ag	0,003	0,001	0,001
Mn	0,597	0,189	0,548
Сума	1,000	1,000	1,000

Аналізуючи таблицю 4, встановлюємо, що на нижньому горизонті (+300) максимальне накопичення характерне для марганцю, на середньому (+200) – для свинцю та цинку, на верхньому (+100) – для міді та срібла. Враховуючи, що елементи з максимальним накопиченням на самому нижньому горизонті стоятимуть крайніми зліва в ряді зонального відкладення, а елементи з максимальними показниками зональності на верхньому горизонті – крайніми справа, виводимо наступний ряд вертикальної зональності (знизу вгору): $Mn \rightarrow (Pb, Zn) \rightarrow (Ag, Cu)$.

У дужки укладені елементи, взаємини яких між собою залишаються неясними, оскільки максимальні значення їх показників зональності встановлені на тих самих горизонтах рудної зони. Для уточнення положення Ag та Cu, що накопичуються на верхньому горизонті, розраховуємо градієнти показників зональності за формулою 4.1:

$$\text{для міді } -G_{Cu} = ((0,019/0,009) + (0,019/0,012))/2 = 1,85;$$

$$\text{для срібла } -G_{Ag} = ((0,003/0,001) + (0,003/0,001))/2 = 3,33.$$

На крайніх верхніх горизонтах рудної зони елементи розташовуються за зростанням градієнта показника зональності, у зв'язку з цим місце срібла з $G_{Ag} > G_{Cu}$ у ряді зонального відкладення правіше (вище) міді, тобто. $Mn \rightarrow (Pb, Zn) \rightarrow Cu \rightarrow Ag$.

Для Pb і Zn, максимальне відносне накопичення яких присвячене середньому горизонту рудної зони, розраховуємо по два градієнти показника зональності – G_1 по повстанню, тобто. для лежачих горизонтів, і G_2 за

падінням, тобто. для нижчих горизонтів. Розрахунки виконуємо за формулою 4.1.

$$\text{для свинцю } -G_{1\text{Pb}} = 0,393/0,191 = 2,06; G_{2\text{Pb}} = 0,393/0,212 = 1,85$$

$$\text{та } G_{1\text{Pb}} - G_{2\text{Pb}} = 0,21$$

$$\text{для цинку } -G_{1\text{Zn}} = 0,407/0,190 = 2,14; G_{2\text{Zn}} = 0,407/0,227 = 1,80$$

$$\text{та } G_{1\text{Zn}} - G_{2\text{Zn}} = 0,35$$

Різниця градієнтів показника зональності цинку більша, що дозволяє розташувати його в ряді зональності лівіше (нижче) свинцю.

Записуємо вертикальний ряд зонального відкладення елементів Північної рудної зони родовища «Перевальне» в остаточному вигляді (знизу догори): $\text{Mn} \rightarrow \text{Zn} \rightarrow \text{Pb} \rightarrow \text{Cu} \rightarrow \text{Ag}$.

Практична робота № 5. Графічне зображення результатів літохімічних

пошуків за первинними та вторинними ореолами.

Визначення параметрів геохімічних аномалій

Результати геохімічних пошуків за первинними і вторинними ореолами розсіювання прийнято зображати на геологічній основі як ліній ізоконцентрацій (ліній рівного вмісту) елементів, тобто на картах геохімічні аномалії виглядають як ізолінії навколо проб із високими вмістами елемента.

При побудові моно- або поліелементних геохімічних карток лінія ізоконцентрацій з мінімальним значенням вмісту елемента, як правило, відокремлює фон від порога аномальності. Наступні ізолінії за значенням ознаки повинні відрізнятися від попередніх приблизно в 2,5 - 3 рази. Наприклад, якщо поріг аномальності (C_A) дорівнює 0,1 г/т, то перша лінія ізоконцентрацій з'єднуватиме проби із вмістом елемента 0,1 г/т, наступна за нею – 0,3 г/т, далі 0,9 г/т і т.д.

При кресленні ліній рівних вмістів елементів керуються загальновідомими правилами інтерполяції:

-розрахункові точки проведення ліній ізоконцентрацій визначаються шляхом розбивки відстані між двома найближчими точками відбору проб на рівні відрізки відповідно до прийнятого кроку розміщення ізоліній;

- Лінії ізоконцентрацій ніколи не перетинаються;

- Лінії ізоконцентрацій ніколи не обриваються на полі карти - вони або замикаються самі на себе, або виходять на межу робочого листа;

- не можуть бути сусідами лінії ізоконцентрацій зі значеннями, що відрізняються більш ніж на один крок. Так, наприклад, при кроці 0,2 г/т між ізолініями 0,2 і 0,4 г/т завжди пройде ізолінію 0,3 г/т.

Для побудови карт ізоконцентрацій елементів можливе застосування комп'ютерних технологій: Surfer, ArcGis та ін.

Визначення параметрів геохімічних аномалій. Характеристику геохімічних аномалій визначають розмір, показник контрастності та продуктивність.

Геометричні розміри аномалій цілком залежить від визначення C_A , тому статистичні межі геохімічних ореолів, зазвичай, не збігаються з контурами металлогенических об'єктів.

Показник контрастності (K) є безрозмірною величиною і дозволяє порівнювати аномалії з урахуванням ступеня неоднорідності геохімічного фону. Його оцінка проводиться шляхом нормування амплітуди геохімічної аномалії на стандартне відхилення S або стандартний множник ε . За нормального закону розподілу вмісту елементів за формулою 5.1:

$$K = \frac{C_{\max} - C_{\phi}}{S} \quad (5.1),$$

при логнормальному—за формулою 5.2:

$$K = \frac{1}{\lg \varepsilon} \times \lg \frac{C_{\max}}{C_{\phi}} \quad (5.2),$$

де C_{ϕ} — геохімічне тіло; $C_{\max}$ - максимальне значення вмісту елемента в контурі аномалії; S – стандартне відхилення; ε - стандартний множник.

Аномалії з показником $K > 3$ вважаються контрастними та надійно виявляються однією точкою випробування; для виділення слабоконтрастних ореолів з $1 < K < 3$ необхідно наявність від 2 до 9 точок; аномалії з показником $K < 1$ напевно будуть пропущені.

Показник контрастності аномалії необов'язково відбиває масштаб оруднення, з яким пов'язаний ореол. Нерідко контрастність аномалії залежить від глибини залягання рудного об'єкта або від властивостей порід товщі, що перекриває. Так, наприклад, багато родовищ на денній поверхні

проявляються лише слабкоконтрастними накладеними ореолами, якщо потужність аллохтонних перекриваючих відкладень становить десятки або сотні метрів. При зйомці поверхонь такі ореоли можуть бути легко пропущені.

Продуктивність геохімічної аномалії є надфонова кількість рудного елемента в ореолі, віднесена до одиниці його довжини (лінійна продуктивність) або площі (площа продуктивності). Цей показник одночасно враховує геометричні розміри аномалії та середній вміст у ній рудного елемента, що забезпечує попередню порівняльну оцінку виявлених геохімічних ореолів, що знаходяться у подібних геологічних та ландшафтно-геохімічних умовах.

Лінійна продуктивність (M) характеризує надфонову кількість рудного елемента у заданому перерізі єдиної потужності за профілем геохімічної аномалії. При рівномірній знімальній мережі вона визначається за формулою 5.3:

$$M = \Delta x \times \left(\sum_{x=1}^n C_x - n \times C_{\phi} \right) \quad (5.3),$$

де Δx - крок пробовідбору по профілю; $\sum_{x=1}^n C_x$ - арифметична сума вмістів елемента за профілем; C_{ϕ} - фонове зміст елемента, n - число спроб, запроваджених підрахунок. Виражається лінійна продуктивність у метро-відсотках (м%).

Площадна продуктивність (P) відбиває надфонову кількість рудного елемента в контурі аномалії на площині, тобто. у заданому площадному перерізі єдиної потужності. При правильній (прямокутній) мережі пробовідбору підрахунок площадної продуктивності аномалії ведеться за формулою 5.4:

$$P = \Delta x \times l \times \left(\sum_{x=1}^n C_x - n \times C_{\phi} \right) \quad (5.4),$$

де Δx - крок пробовідбору по профілю; l – відстань між профілями; $\sum_{x=1}^n C_x$ – арифметична сума змісту елемента в контурі аномалії; C_ϕ – фонове зміст елемента, n – число спроб, які у підрахунок. Виражається майданна продуктивність у квадратних метро-відсотках ($m^2\%$).

Обчислення лінійної та площадної продуктивності аномалій слід вести, використовуючи поелементні карти-рознесення з цифрами вмісту елемента в пробах після проведення ліній ізоконцентрацій у контурі зовнішньої ізолінії $C_i \geq C_A$.

Приклад завдання. Визначити статистичні параметри нормального геохімічного поля та поріг аномальності для міді в елювіо-делювії за даними літохімічної зйомки масштабу 1: 10 000 у межах ділянки Домба (рис. 5). Побудувати карту розподілу міді. Визначити показник контрастності геохімічної аномалії. Обчислити її лінійну (за профілем 22) і площадну продуктивність. Мережа випробування складає 100х20 м.

Хід рішення. Розрахунок параметрів фону та порогу аномальності міді ведемо у програмі MS Excel, де складаємо таблицю із значень змісту елемента, знятих з фрагмента картки-рознесення.

Для встановлення математичного закону, якому підпорядковується розподіл C_i в елювіо-делювії ділянки Домба, будуємо гістограму розподілу частоти вмісту елемента (див. Практичну роботу 1). Асиметрична форма гістограми свідчить про логнормальний розподіл міді (рис. 6).

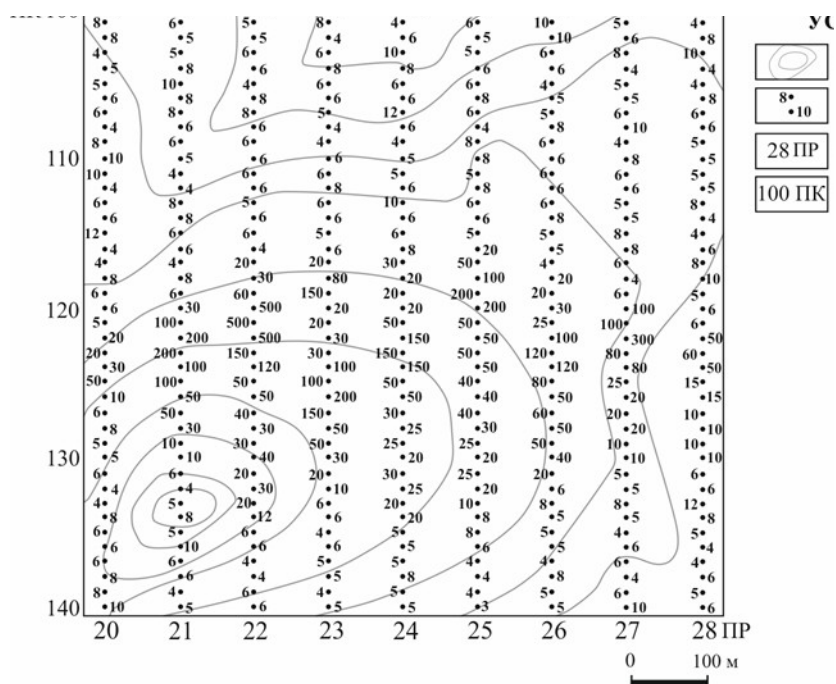


рис. 5. Карта-рознесення вмісту міді в елювіо-делювії ділянки Домба за результатами літохімічної зйомки масштабу 1: 10 000

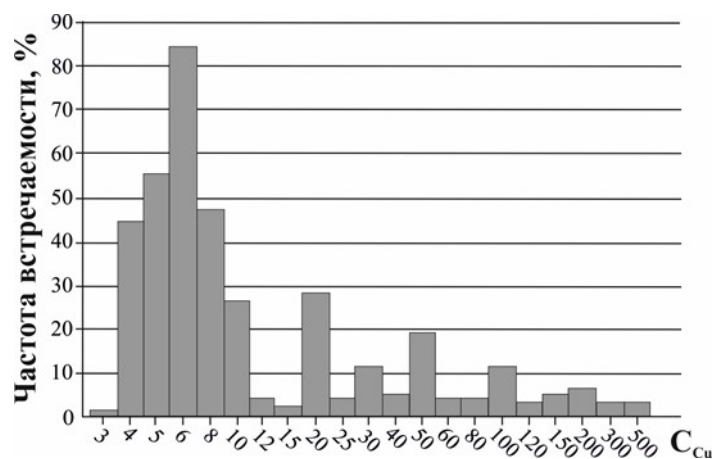


рис. 6. Гістограма розподілу міді в елювіо-делювії ділянки Домба

Подальші розрахунки статистичних параметрів нормального геохімічного поля виконуємо за формулами для закону: 1.2–геохімічне тло ($C_\phi = 11 \times 10^{-3} \%$), 1.4–стандартний множник $\varepsilon = 3,03$). Для виділення аномалій об-

числюємо дев'ять значень порога аномальності C_A за такою формулою 1.8. Величину $C_{A9} = 34 \times 10^{-3} \%$ приймаємо за мінімальне значення лінії ізоконцентрацій для оконтурювання дев'яти і більше точок, $C_{A1} = 312 \times 10^{-3} \%$ враховуємо в оцінці аномальності одиничних точок. Наступні значення ізоліній обчислюємо шляхом збільшення попередніх у 3 рази. Таким чином, на карту розподілу вмісту елемента виносимо лінії ізоконцентрації $C_u = 34 \times 10^{-3} \%$; $102 \times 10^{-3} \%$ та $306 \times 10^{-3} \%$ (рис. 7).

Показник контрастності (K) виділеної геохімічної аномалії визначаємо за такою формулою 5.2 (для логнормального закону розподілу): $K = (1 / \lg 3,03) \times \lg(500/11) = 2,08 \times 1,65 = 3,43$. Розрахована величина > 3 , що дозволяє говорити про високу контрастність вторинного ореолу міді.

У контурі зовнішньої ізолінії $C_i \geq 34 \times 10^{-3} \%$ обчислюємо лінійну продуктивність аномалії (профіль 22) за формулою 5.3 та площу продуктивності за формулою 5.4. Виходячи з мережі випробування, відстань між точками відбору проб на профілі становить 20 м, між профілями – 100 м.

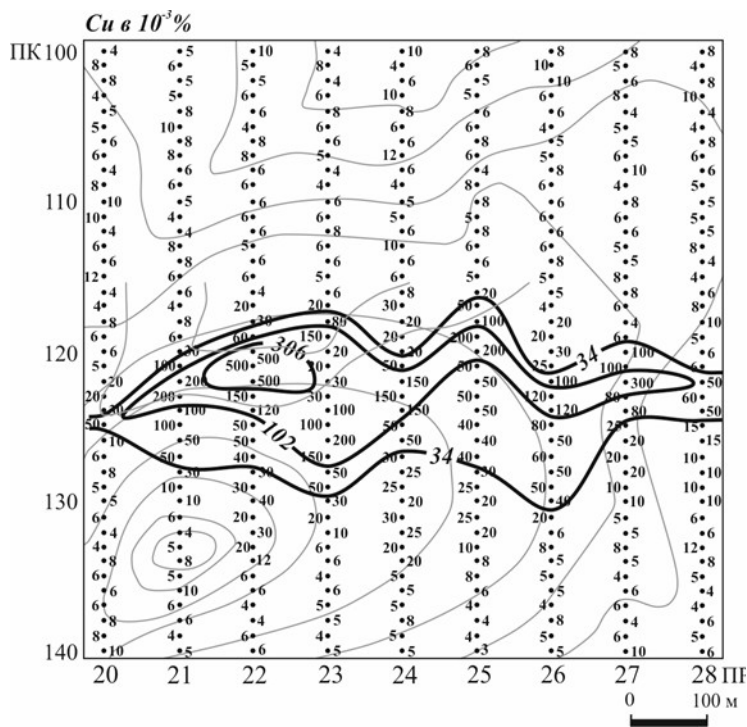


рис. 7. Карта розподілу міді в елювіо-делювії ділянки Домба за результатами літохімічної зйомки масштабу 1: 10 000

Враховуючи, що вміст міді наведено в $10^{-3} \%$, для переведення лінійної продуктивності в $\text{м}^0\%$, а майданної – в $\text{м}^{20}\%$ розрахункові значення множимо на 0,001. Таким чином, лінійна продуктивність аномалії склала: $M=20 \times (1970-9 \times 11) \times 0,001=37 \text{ м}^0\%$; площу продуктивність: $P=100 \times 20 \times (7520-63 \times 11) \times 0,001=13625 \text{ м}^{20}\%$.

Практична робота № 6. Кількісне оброблення даних геохімічних пошуків по потоках розсіювання

Літохімічний потік розсіювання є масою зруйнованих денудацією гірських порід, що переміщується поверхневими водами у бік понижень рельєфу.

Живлення потоків розсіювання може здійснюватися чотирма шляхами:

- 1) в результаті обсипання, обвалювання та змиву зі схилів матеріалу механічних вторинних ореолів;
- 2) в результаті безпосереднього розмиву корінних порід та руд;
- 3) шляхом перенесення матеріалу в розчиненому стані підземними та поверхневими водами бічних схилів;
- 4) через сольові та газові ореоли висхідної міграції.

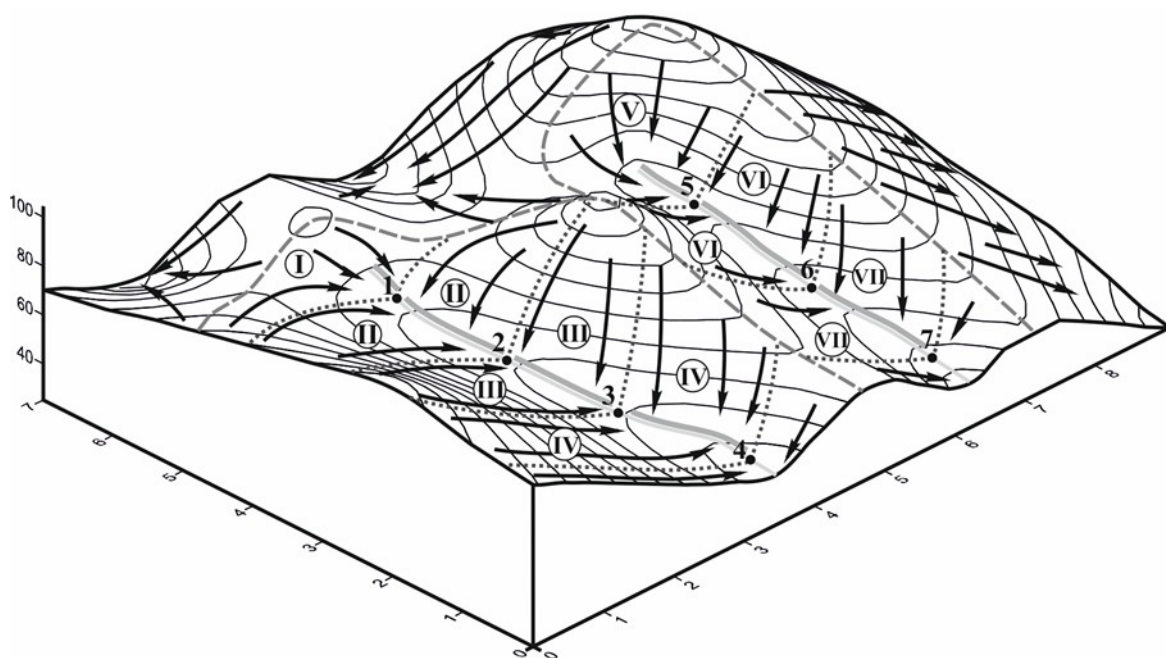
Загальновідомо, кожен водотік має власну площу водозбору, тобто. ділянку земної поверхні, з якої вода за умовами рельєфу стікає у водотік. Потоки розсіювання, формування яких тісно пов'язане з діяльністю поверхневих вод, також характеризуються наявністю площ водозбору, або областей знесення, звідки до алювіальних відкладень потоків розсіювання надходять хімічні елементи, у тому числі рудні. Без даних про площу зносу пухкого матеріалу неможливо просторово локалізувати джерело рудних елементів у донних відкладах, і навіть оцінити ступінь перспективності потоків розсіювання. У зв'язку з цим кількісна обробка даних геохімічних пошуків потоками розсіювання завжди починається з визначення площі водозбору для кожної відібраної донної проби. Відомо, що переміщення частинок схилом відбувається перпендикулярно до умовних горизонтальних площин, проекціями яких на денну поверхню є горизонталі. У зв'язку з цим визначення площі водозбору донних проб від кожної точки випробування проводять перпендикуляр до найближчої горизонталі, потім від місця

перетину до наступної горизонталі тощо. Відновлювати перпендикуляри потрібно до найближчої водороздільної лінії, а далі слідувати їй (рис. 8).

Площі водозбору для точок випробування зручно визначати серед ArcGis, де автоматично розраховується і величина площі (S_x).

Послідовність подальшої інтерпретації результатів геохімічних пошуків по потоках розсіювання аналогічна такої при обробці даних літохімічної зйомки за первинними та вторинними ореолами розсіювання і включає:

3D-проекція місцевості



Топографічний план місцевості

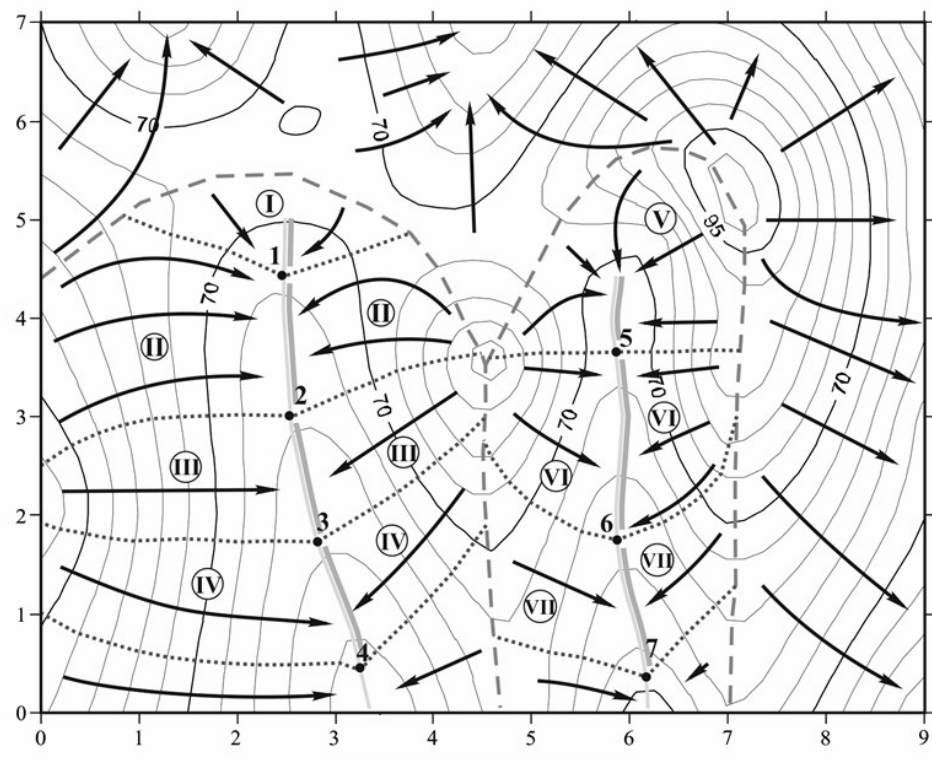


рис. 8. Визначення площі водозбору для точок випробування потоків розсіювання

- Встановлення закону розподілу елементів у донних пробах;
- Розрахунок статистичних параметрів нормального геохімічного поля (геохімічного фону, стандартного відхилення або стандартного множника);
- Визначення порога аномальності;
- Визначення параметрів потоків розсіювання (величини площі водозбору та продуктивності).

Графічно потоки розсіювання зображуються на карті у вигляді ліній, паралельних осі випробування русла. Довжина лінії відповідає протяжності потоку розсіювання, а товщина позначає інтервал вмісту елементів, який потрапляє значення для потоку розсіювання.

Інтервали вмістів можуть бути як рівні, так і нерівні залежно від рівномірності розподілу елементів потоків розсіювання. Найбільш простим та зручним є використання рівних інтервалів, вибір яких зводиться до наступного:

- обчислюється діапазон вмісту R , що є різницею між мінімальними і максимальними значеннями. За мінімальний вміст приймається поріг аномальності для дев'яти та більше точок (C_{A9}). У цьому випадку $R = C_{max} - C_{A9}$;

- обчислюється кількість інтервалів: $n = \sqrt{N}$, де N – число проб с $C_x \geq C_{A9}$;

- Визначається довжина інтервалу: $l = \frac{R}{n}$. Якщо в результаті розподілу вийде дробове число і виникне потреба в округленні, то потрібно округляти, як правило, у більшу сторону. Значення, що знаходяться в точності на межі двох інтервалів, рекомендуються відносити до нижчого за рангом інтервалу. Наприклад, для інтервалів 1-3 г/т і 3-5 г/т вміст елемента 3 г/т належатиме інтервалу 1-3 г/т.

У разі вкрай нерівномірного розподілу вмісту елементів в області найбільшої густини розподілу вибирають вужчі інтервали, ніж в області меншої густини.

Продуктивність виявлених потоків розсіювання рудних елементів обчислюється за такою формулою 6.1:

$$P_x = S_x \times (C_x - C_\phi) \quad (6.1),$$

де C_x – зміст елемента у цій точці випробування, C_ϕ – фонове зміст елемента в алювії; S_x – площа видимого водозбору цієї точки русла.

Потоки розсіювання, пов'язані з великою за площею рудною ділянкою, можуть розвиватися в кількох суміжних руслах. Загальну продуктивність такої групи потоків розсіювання визначить сума продуктивності незалежних потоків з урахуванням послідовного злиття русел. Показник $P_{заг.}$ (6.2):

$$P_{общ.} = \sum_{x=1}^n P_i \quad (6.2)$$

характеризує не окреме русло, а конкретний геологічний об'єкт – рудне родовище, що утворило потоки розсіювання в n суміжних руслах.

Приклад завдання. Провести інтерпретацію результатів геохімічних пошуків кобальту по потоках розсіювання в межах фрагмента Саурейської площі (рис. 9), включаючи: визначення площі водозбору для кожної донної проби; б) оцінка статистичних параметрів нормального геохімічного поля; в) визначення порога аномальності кобальту у потоках розсіювання; г) побудова карти розподілу кобальту в потоках розсіювання; г) оцінку майнової продуктивності кожного виявленого потоку розсіювання кобальту та загальної продуктивності групи потоків розсіювання в межах ділянки; д) оцінку геохімічних ресурсів кобальту за категорією P_3 .

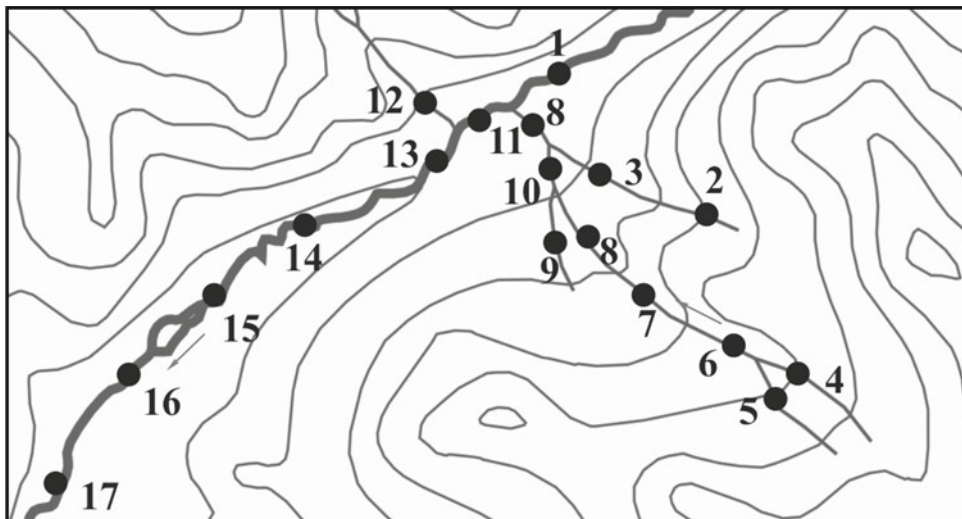


рис. 9. Карта-рознесення вмісту кобальту в донних відкладах фрагмента Саурейської площі за результатами геохімічних пошуків за потоками розсіювання масштабу 1: 200 000

Масштаб робіт 1: 200 000. Вміст кобальту в донних пробах наведено у табл. 5.

Хід рішення. На карті-рознесенні проводимо водороздільні лінії і, відновлюючи до них перпендикуляри від кожної точки випробування донних відкладень, визначаємо контури площ водозбору для донних проб.

Розрахунок параметрів фону та порога аномальності ведемо у програмі MS Excel. Для з'ясування закону розподілу, якому підпорядковується

Таблиця 5. Вміст кобальту в донних пробах фрагмента Саурейської площі

№ проби	$C_x, 10^{-3}\%$	$S_x, \text{км}^2$	№ проби	$C_x, 10^{-3}\%$	$S_x, \text{км}^2$
1	9	4,5	10	10	0,14
2	9	0,6	11	10	0,20
3	13	0,52	12	9	0,35
4	15	0,68	13	11	0,32
5	15	1,22	14	12	0,25
6	17	0,20	15	9	0,61
7	15	0,44	16	9	0,87
8	15	0,18	17	10	0,72

9	15	0,37			
---	----	------	--	--	--

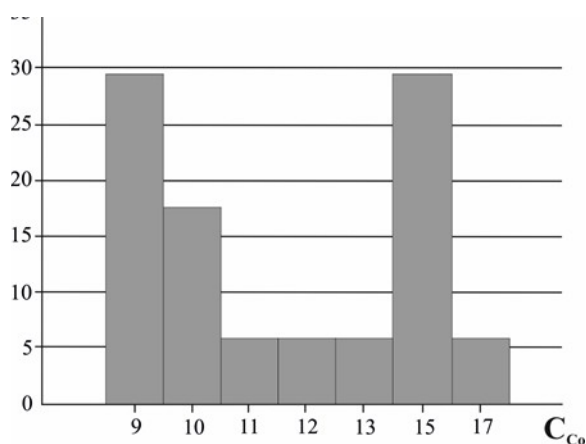


рис. 10. Гістограма розподілу кобальту у потоках розсіювання фрагмента Саурейської площі

кобальт в донних відкладах фрагмента Саурейської площі, будуємо гістограму розподілу частоти вмісту елемента (див. Практичну роботу 1). Асиметрична форма гістограми свідчить про логнормальний розподіл кобальту (рис. 10).

Подальші розрахунки статистичних параметрів нормального геохімічного поля виконуємо за формулами для закону: 1.2–геохімічне тіло ($C_\phi = 12 \times 10^{-3} \%$), 1.4–стандартний множник $\varepsilon = 1,26$. Для виділення аномалій у потоках розсіювання обчислюємо дев'ять значень порога аномальності C_A за формулою 1.8: $C_{A1} = 24 \times 10^{-3} \%$; $C_{A2} = 19 \times 10^{-3} \%$; $C_{A3-A4} = 17 \times 10^{-3} \%$; $C_{A5} = 16 \times 10^{-3} \%$; $C_{A6-A9} = 15 \times 10^{-3} \%$.

Вибираємо інтервали групування вмісту кобальту: діапазон вмісту $R = 17 - 12 = 5 \times 10^{-3} \%$; кількість інтервалів $n = \sqrt{6} \approx 3$; довжина інтервалу $l = 5/3 \approx 2 \times 10^{-3} \%$. Таким чином, для побудови карти розподілу кобальту в потоках розсіювання використовуємо інтервали аномальних вмістів елемента $15-17 \times 10^{-3} \%$ та $17-19 \times 10^{-3} \%$. При цьому враховуємо, що максимальний вміст C_o в алювіальних відкладеннях ділянки робіт ($17 \times 10^{-3} \%$) відноситься до інтервалу $15-17 \times 10^{-3} \%$.

Зображуємо на карті потоки розсіювання у вигляді ліній, паралельних осі випробування русла. Товщина ліній відповідає вибраним інтервалам

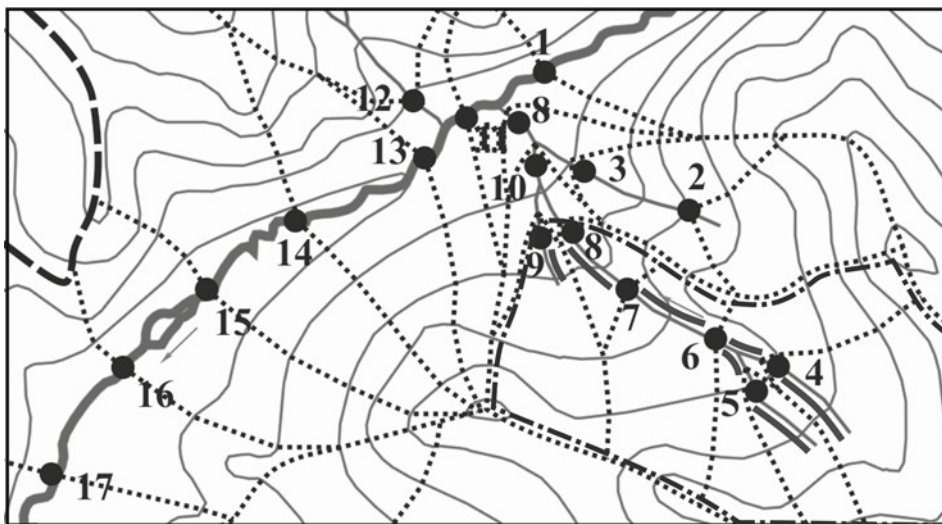


рис. 11. Карта розподілу кобальту в потоках розсіювання фрагмента Саурейської площі за результатами геохімічних пошуків масштабу 1:200000

вмісту елемента. Аналізуючи отримані результати, приходимо до висновку, що на ділянці робіт просторово зближено шість точок із вмістом кобальту $\geq 15 \times 10^{-3} \%$. Відповідно до обчислених значень C_{A6} їх можна як єдину аномалію (рис.11).

Площу продуктивності для кожного з шестианомальних потоків розсіювання кобальту визначаємо за формулою 6.1, загальну продуктивність у межах перспективної ділянки – за формулою 6.2. Враховуючи, що вміст кобальту наведено в $10^{-3}\%$, для переведення продуктивності в $m^2\%$ розрахункові значення множимо на 0,001. Величину площі водозбору для точок випробування беремо з таблиці 5. Таким чином, загальна продуктивність аномальних потоків розсіювання на ділянці робіт становила:

$$P_{\text{заг.}} = 0,010 + 0,018 + 0,003 + 0,007 + 0,003 + 0,005 = 0,046 \text{ м}^2\%.$$

III. РОЗБРАКУВАННЯ ГЕОХІМІЧНИХ АНОМАЛІЙ

Практична робота № 7. Оцінка прогнозних ресурсів за геохімічними даними

Кінцевою метою геохімічних досліджень на всіх етапах і стадіях геологорозвідувального процесу, за винятком регіональних робіт масштабу 1: 1 000 000 і дрібніше, є кількісна оцінка прогнозних ресурсів профілюючих металів геохімічних аномалій, що виявляються. Не переоцінюючи точності прогнозних оцінок за геохімічними даними, їх результати можуть вважатися задовільними, якщо вдається уникнути грубих помилок.

В даний час відомо кілька десятків методів кількісної оцінки прогнозних ресурсів за геохімічними даними: 1) за параметрами ореолів та потоків розсіювання; 2) за співвідношенням концентрованої та розсіяної форм знаходження елементів; 3) ймовірно-статистичної кореляції; 4) кларковий; 5) метало-геохімічний та ін. Однак до діючої «Інструкції з геохімічних методів пошуків» увійшла і широко застосовується на практиці оцінка прогнозних ресурсів за параметрами ореолів та потоків розсіювання.

Метод оцінки прогнозних ресурсів за вторинними залишковими ореолами розсіювання був запропонований А.П.Солововим ще в 1952 р. Підрахунок ресурсів рекомендується проводити за формулою 7.1:

$$Q_{np.} = \alpha \times \frac{1}{k} \times \frac{1}{40} \times P \times H \quad (7.1),$$

де: $Q_{np.}$ – прогнозні ресурси металу; k – місцевий коефіцієнт залишкової продуктивності; α – частка позабалансових руд; P – продуктивність залишкового ореолу (м²%); $1/40$ – множник, що відповідає переходу від квадратних метропроцентів до тонн металу на 1 м; H – ймовірна вертикальна довжина оруднення даного типу.

Коефіцієнт k відображає відповідність між продуктивністю корінного

оруднення та вторинного ореолу розсіювання ($k = \frac{P_v}{P_k}$) та залежить від індивідуальних властивостей елементів, морфології корінного оруднення, а також місцевих ландшафтно-геохімічних умов.

Виходячи із загальних законів гіпергенної міграції хімічних елементів, можна дати апріорні оцінки значенням коефіцієнтів залишкової продуктивності k залежно від ландшафтних умов формування ореолів розсіювання та властивостей рудних елементів. Так, у гірських, активно денудованих районах будь-яких ландшафтно-геохімічних зон практично для всіх рудних елементів значення k близькі до 1. У районах гумідної зони зі згладженим рельєфом та уповільненою денудацією для елементів активних водних мігрантів (F, Sr, B, U, Mo, Zn та ін.) слід очікувати значення $k < 1$. В аридних районах для тих самих умов і тих же елементів за наявності випарного бар'єру 1. У районах зі згладженим рельєфом та уповільненою денудацією для рудних елементів, представлених важкими та стійкими в зоні вивітрювання мінералами (Au, Pt, Sn, W, Nb, Ta, Zr та ін.), очікується значення $k > 1$. У профілі сучасних елювіально-делювіальних утворень та давніх корах вивітрювання значення k вертикалі можуть бути більше і менше одиниці і з глибиною наближаються до 1.

Розмір частки позабалансових рудодля кожної ділянки визначається за даними гірничо-бурових робіт, а у разі їх відсутності на площі, що вивчається, використовуються дані по об'єктах-еталонах.

Глибину підрахунку прогнозних ресурсів H вибирають з геологічними міркуваннями. У разі нестачі даних вона приймається для родовищ Au, Ag, W, Bi, Co, Be, що дорівнює 100 м, для родовищ Cu, Pb, Zn, Ni, Sn, Mo – не більше 200 м.

Для оцінки прогнозних ресурсів за первинними ореолами за-

стосовується формула, близька до формули для вторинних ореолів розсіювання, однак із введенням поправочного коефіцієнта η , Що характеризує конкретний рівень ерозійного зрізу (7.2):

$$Q_{np.} = \alpha \times \eta \times \frac{1}{40} \times P \times H \quad (7.2).$$

Оцінка прогнозних ресурсів по потоках розсіювання зазвичай проводиться, виходячи з математичної моделі літохімічного потоку розсіювання. Вона заснована на уявленні про природну «середню пробу», коли алювіальні відкладення характеризують усю різноманітність гірських порід, а також наявність у басейні денудації даного водотоку вторинних ореолів розсіювання. Оцінка прогнозних ресурсів проводиться за формулою 7.3:

$$Q_{np.} = \frac{1}{k^1 \times k} \times \frac{1}{40} \times P_{общ.} \times H \quad (7.3),$$

де k^1 , k - Місцеві коефіцієнти, що визначаються з досвіду робіт; $P_{заг.}$ - загальна продуктивність потоків розсіювання в межах ділянки; H - доцільна глибина підрахунку (м), вибрана з геологічних міркувань; множник $1/40$ відповідає переходу від квадратних метропроцентів до тонн металу на 1 м.

Коефіцієнт k^1 відображає зв'язок продуктивності потоку з продуктивністю вторинного ореолу розсіювання (PBO): $k^1 = P_d / P_0$. Його величина залежить від орогідрографічних умов місцевості та індивідуальних властивостей хімічних елементів, від реальних співвідношень між їх твердим та розчинним стоком тощо.

Коефіцієнт k відбиває відповідність між продуктивністю корінного оруднення і вторинного ореолу розсіювання. У загальному випадку значення $k^1 \neq k$. Для рудних елементів, представлених важкими стійкими мінералами (наприклад, SnO_2), вони більші 1, а в гумідній зоні для елементів активних водних мігрантів (наприклад, F) - явно менше 1. У гірських районах гумідної зони для свинцю значення k^1 і k близькі до 1, а для міді - до 0,7.

Глибина підрахунку прогнозних ресурсів H визначається з урахуванням геологічних даних і може за аналогією з вторинними ореолами розсіювання прийматися рівною 100 м для родовищ Au, Ag, W, Bi, Co, Be і не більше 200 м—для родовищ Cu, Pb, Zn, Ni, Sn, Mo.

Приклад завдання. Використовуючи результати вирішення попередніх завдань, оцінити прогнозні ресурси міді за параметрами вторинних ореолів розсіювання (практична робота № 5) та кобальту—за параметрами потоків розсіювання (тема 6). Для міді коефіцієнти $k=1$; $\alpha=0,7$; глибина підрахунку ресурсів $H=200$ м; для кобальту— $k^I=0,9$; $k=0,5$; глибина підрахунку ресурсів $H=100$ м-коду.

Хід рішення. Прогнозні ресурси міді визначаємо за параметрами вторинного ореолу розсіювання за формулою 7.1:

$$Q_{пр.} = 0,7 \times 1/1 \times 0,025 \times 13625 \times 200 = 47688 \text{ т}$$

Прогнозні ресурси кобальту оцінюємо за параметрами потоків розсіювання, використовуючи формулу 7.3:

$$Q_{пр.} = (1/0,9 \times 0,5) \times 0,025 \times 0,046 \times 100 = 0,3 \text{ т}$$

Основні терміни та поняття

Геохімічне поле - частина земного простору, що характеризується кількісними змістами хімічних елементів або їх сполук як функціями просторових координат та часу : $C_x = f(x, y, z, T) > 0$, тобто. у будь-якій точці геохімічного поля вмісту всіх елементів більше за нуль, вони залежать від просторових координат і непостійні в часі.

Геохімічне поле нормальне - частина геохімічного поля, яка характеризується вмістом елементів, близькими до усередненого значення для геологічного об'єкта (геохімічного тла).

Геохімічна аномалія - частина геохімічного поля, що характеризується локальними відхиленнями вмісту елементів від геохімічного тла.

Геохімічний ореол первинний - геохімічна аномалія в навколорудних корінних породах, що утворилася одночасно з рудним тілом внаслідок процесів ендегенного, екзогенного (первинно-осадового) або метаморфогенного рудоутворення.

Геохімічний ореол вторинний - геохімічна аномалія у продуктах вивітрювання корінного оруднення та у перекривають оруднення відложеньнях і ґрунтах, що утворилася внаслідок гіпергенної міграції хімічних елементів

Геохімічний потік розсіювання - геохімічна аномалія на шляхах твердого, розчинного (водного) чи газоподібного поверхневого чи підземного стоку із суші.

Геохімічна карта - карта, що відображає розподіл та тип міграції хімічних елементів у геологічних тілах: гірських породах, водах, ґрунтах. Геохімічні карти можуть містити відомості про розподіл окремих елементів (моноелементних карт) або широкого кола елементів (поліелементних карт).

Геохімічне картування - складання (побудова) геохімічних карт.

Статистичні методи – наукові методи опису та аналізу результатів спостережень масових явищ на основі теорії ймовірностей.

Статистична вибірка - безліч зареєстрованих в експерименті значень змінної.

Стандартне відхилення - зступінь відхилення даних спостережень від середнього значення.

Дисперсія – в теорії ймовірностей ступінь розкиду значень змінної щодо центрального пункту чи типового значення (такого, як середнє число).

Число ступенів свободи – кількість значень, які можуть вільно змінюватись після того, як за вибіркою було обчислено значення статистики.

Похибка виміру – відхилення результату виміру від істинного (дійсного) значення вимірюваної величини

Випадкова похибка - Похибка вимірювання, що змінюється випадковим чином при повторних вимірюваннях однієї і тієї ж величини.

Систематична похибка - Похибка вимірювання, що залишається постійною або закономірно змінюється при повторних вимірах однієї і тієї ж величини.

Рівень значущості – таке значення ймовірності події, при якому подію вже можна вважати не випадковою.

Список літератури

1. **Олійник Я.Б., Шестопапов В.М.** Гідрогеохімія: навч. посібник. – К.: Наукова думка, 2018. – 320 с.
5. **Кіріллов М.В.** Гідрогеохімічні методи пошуків корисних копалин. – Львів: Видавництво Львівської політехніки, 2020. – 280 с.
6. **Плотников Н.І.** Гідрогеохімія з основами пошукової геохімії. – К.: Вища школа, 2015. – 400 с.
7. **Сасенко В.П., Григорьева Л.Я.** Пошукова гідрогеохімія. – Харків: ХНУ, 2019. – 256 с.
8. **Перельман А.І.** Геохімія природних вод. – М.: Наука, 2012. – 480 с.
9. **Швець В.М.** Гідрогеохімічні критерії пошуків рудних родовищ. – К.: НАН України, 2017. – 210 с.
10. **Колодій В.В., Ковальчук І.Р.** Гідрогеохімічні аномалії та їх зв'язок із родовищами корисних копалин. – Львів: Видавництво УКУ, 2021. – 180 с.

Нормативні документи та методичні вказівки

11. **ДСТУ Б В.2.5-32:2018** Методи гідрогеохімічних досліджень при пошуках корисних копалин.
12. **СНіП 2.04.02-84** Водопостачання. Зовнішні мережі та споруди. *(Розділ про якість підземних вод)*
13. **Методичні рекомендації з гідрогеохімічної зйомки** / За ред. Іваненка О.В. – К.: Держгеонадра, 2020. – 120 с.

Електронні ресурси

14. Гідрогеохімічний атлас України. <http://www.geo.gov.ua/hydroatlas>
15. USGS Water Resources. <https://www.usgs.gov/mission-areas/water-resources>
16. ScienceDirect: Hydrogeochemistry. <https://www.sciencedirect.com/topics/earth-and-planetary-sciences/hydrogeochemistry>

Додаткова література

17. **Fetter C.W.** Applied Hydrogeology. – 4th ed. – Pearson, 2018. – 600 p.
18. **Langmuir D.** Aqueous Environmental Geochemistry. – Prentice Hall, 2017. – 512 p.

ДОДАТОК 1

Значення F-критерію Фішера для рівня значимості $P = 0,05$

$f_2 \backslash f_1$	1	2	3	4	5	6	8	12	24	∞
1	161,5	199,5	215,7	224,6	230,2	233,9	238,9	243,9	249,0	254,3
2	18,51	19,00	19,16	19,25	19,30	19,33	19,37	19,41	19,45	19,50
3	10,13	9,55	9,28	9,12	9,01	8,94	8,84	8,74	8,64	8,53
4	7,71	6,94	6,59	6,39	6,26	6,16	6,04	5,91	5,77	5,63
5	6,61	5,79	5,41	5,19	5,05	4,95	4,82	4,68	4,53	4,36
6	5,99	5,14	4,76	4,53	4,39	4,28	4,15	4,00	3,84	3,67
7	5,59	4,74	4,35	4,12	3,97	3,87	3,73	3,57	3,41	3,23
8	5,32	4,46	4,07	3,84	3,69	3,58	3,44	3,28	3,12	2,93
9	5,12	4,26	3,86	3,63	3,48	3,37	3,23	3,07	2,90	2,71
10	4,96	4,10	3,71	3,48	3,33	3,22	3,07	2,91	2,74	2,54
11	4,84	3,98	3,59	3,36	3,20	3,09	2,95	2,79	2,61	2,40
12	4,75	3,88	3,49	3,26	3,11	3,00	2,85	2,69	2,50	2,30
13	4,67	3,80	3,41	3,18	3,02	2,92	2,77	2,60	2,42	2,21
14	4,60	3,74	3,34	3,11	2,96	2,85	2,70	2,53	2,35	2,13
15	4,54	3,68	3,29	3,06	2,90	2,79	2,64	2,48	2,29	2,07
16	4,49	3,63	3,24	3,01	2,85	2,74	2,59	2,42	2,24	2,01
17	4,45	3,59	3,20	2,96	2,81	2,70	2,55	2,38	2,19	1,96
18	4,41	3,55	3,16	2,93	2,77	2,66	2,51	2,34	2,15	1,92
19	4,38	3,52	3,13	2,90	2,74	2,63	2,48	2,31	2,11	1,88
20	4,35	3,49	3,10	2,87	2,71	2,60	2,45	2,28	2,08	1,84
21	4,32	3,47	3,07	2,84	2,68	2,57	2,42	2,25	2,05	1,81
22	4,30	3,44	3,05	2,82	2,66	2,55	2,40	2,23	2,03	1,78
23	4,28	3,42	3,03	2,80	2,64	2,53	2,38	2,20	2,00	1,76
24	4,26	3,40	3,01	2,78	2,62	2,51	2,36	2,18	1,98	1,73
25	4,24	3,38	2,99	2,76	2,60	2,49	2,34	2,16	1,96	1,71
26	4,22	3,37	2,98	2,74	2,59	2,47	2,32	2,15	1,95	1,69
27	4,21	3,35	2,96	2,73	2,57	2,46	2,30	2,13	1,93	1,67
28	4,20	3,34	2,95	2,71	2,56	2,44	2,29	2,12	1,91	1,65
29	4,18	3,33	2,93	2,70	2,54	2,43	2,28	2,10	1,90	1,64
30	4,17	3,32	2,92	2,69	2,53	2,42	2,27	2,09	1,89	1,62
35	4,12	3,26	2,87	2,64	2,48	2,37	2,22	2,04	1,83	1,57
40	4,08	3,23	2,84	2,61	2,45	2,34	2,18	2,00	1,79	1,51
45	4,06	3,21	2,81	2,58	2,42	2,31	2,15	1,97	1,76	1,48
50	4,03	3,18	2,79	2,56	2,40	2,29	2,13	1,95	1,74	1,44
60	4,00	3,15	2,76	2,52	2,37	2,25	2,10	1,92	1,70	1,39
70	3,98	3,13	2,74	2,50	2,35	2,23	2,07	1,89	1,67	1,35
80	3,96	3,11	2,72	2,49	2,33	2,21	2,06	1,88	1,65	1,31
90	3,95	3,10	2,71	2,47	2,32	2,20	2,04	1,86	1,64	1,28
100	3,94	3,09	2,70	2,46	2,30	2,19	2,03	1,85	1,63	1,26
∞	3,84	2,99	2,60	2,37	2,21	2,09	1,94	1,75	1,52	1

Примітка: f_1 - число ступенів свободи більшої дисперсії; f_2 - число ступенів свободи меншої дисперсії

ДОДАТОК 2

**Значення *t*-критерію Стьюдента
за рівня значимості $P = 0,05$ (двосторонній)**

Число ступенів свободи <i>d.f.</i>	$P = 0,05$	Число ступенів свободи <i>d.f.</i>	$P = 0,05$
1	12,706	18	2,1009
2	4,3027	19	2,0930
3	3,1825	20	2,0860
4	2,7764	21	2,0796
5	2,5706	22	2,0739
6	2,4469	23	2,0687
7	2,3646	24	2,0639
8	2,3060	25	2,0595
9	2,2622	26	2,0555
10	2,2281	27	2,0518
11	2,2010	28	2,0484
12	2,1788	29	2,0452
13	2,1604	30	2,0423
14	2,1448	40	2,0211
15	2,1315	60	2,0003
16	2,1199	120	1,9799
17	2,1098	∞	1,9600