

**ЗАКРЫТОЕ АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
ГИДРОГЕОЛОГИЧЕСКАЯ И ГЕОЭКОЛОГИЧЕСКАЯ
КОМПАНИЯ
Г И Д Э К**

На правах рукописи

Абрамов Владимир Юрьевич

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

Специальность 25.00.07 – гидрогеология

ДИССЕРТАЦИОННАЯ РАБОТА
на соискание ученой степени
доктора геолого-минералогических наук

Научный консультант: доктор геолого-минералогических наук,
профессор Борис Владимирович Боревский

МОСКВА
2015

СОДЕРЖАНИЕ

		Стр
	ВВЕДЕНИЕ	7
1	ФОРМИРОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПОДЗЕМНЫХ ВОД В СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ($T^{\circ}\text{C}$ БОЛЕЕ 374, P BAR БОЛЕЕ 212) И СУБКРИТИЧЕСКИХ ($T - 100 - 374^{\circ}\text{C}$) УСЛОВИЯХ	16
1.1	Современное состояние изученности гидрогеохимии подземных вод, находящихся в сверхкритических условиях	16
1.1.1	Физико-химические свойства сверхкритических флюидов H_2O и CO_2	16
1.1.2	Сверхкритические флюиды воды	18
1.1.3	Сверхкритические флюиды углекислого газа	23
1.2	ФОРМИРОВАНИЕ ТЕРМОГАЗОХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА МИНЕРАЛЬНЫХ УГЛЕКИСЛЫХ ВОД ЭССЕНТУКСКОГО И НАГУТСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ	26
1.2.1	Гипотезы формирования углекислых минеральных вод Кавказских минеральных вод (КМВ) и их критический анализ	26
1.2.2	Особенности формирования термогазохимического состава полиминеральных углекислых минеральных вод Эссентукского месторождения	30
1.3	Особенности формирования термогазохимического состава полиминеральных углекислых минеральных вод Нагутского месторождения	47
1.3.1	Физико-химическая модель формирования термогазохимического состава минеральных вод	58
1.4	Формирование органического химического состава минеральных вод Нагутского и Эссентукского месторождений	66
	Список использованной литературы	69
2	ФОРМИРОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПОДЗЕМНЫХ ВОД ПРИ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ ($T - \text{МЕНЕЕ } 0^{\circ}\text{C}$) ВТОРОЕ ЗАЩИЩАЕМОЕ ПОЛОЖЕНИЕ ИЗМЕНЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПОДЗЕМНЫХ ВОД ПРИ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ ($T - \text{МЕНЕЕ } 0^{\circ}\text{C}$) ПРОИСХОДИТ В СООТВЕТСТВИИ С ЭВТЕКТИЧЕСКИМИ ТОЧКАМИ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ КРИСТАЛЛОГИДРАТОВ СОЛЕЙ	79
	ВВЕДЕНИЕ	79
2.1	Теория криогенной метаморфизации подземных вод	80
2.2	Формирование криогенной гидрогеохимической зональности Далдыно-Алакитского района (ДАР)	85
2.2.1	Гидрогеологические и гидрогеохимические особенности района кимберлитовой трубки Удачная Далдыно-Алакитского района Западной Якутии	85
2.2.2	Формирование криогенной гидрогеохимической зональности Далдыно-Алакитского района (ДАР)	89
2.3	Формирование криогенной гидрогеохимической зональности	92

	месторождения Дегдекан	
2.4	Формирование криогенных ультрапресных, деминерализованных, обессоленных подземных вод Среднего Приамурья	97
2.5	Формирование химического состава подземных вод криогенной зоны окисления сульфидных минералов (на примере Норильского промрайона)	106
2.6	Формирование криогенной гидрогеохимической зональности деградированной криолитозоны бывших крио-артезианских бассейнов	114
3	ОСОБЫЙ ВАРИАНТ ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ: СОВМЕСТНОЕ ПРИСУТСТВИЕ В ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ ОКИСЛИТЕЛЕЙ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ И ЛИГАНДОВ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ, ПРИВОДЯЩИХ К РАСТВОРЕНИЮ, МИГРАЦИИ И ОТЛОЖЕНИЮ В ЗОНЕ ГИПЕРГЕНЕЗА ЗОЛОТА И ЭЛЕМЕНТОВ ГРУППЫ ПЛАТИНЫ (PT, OS, IR) (НА ПРИМЕРЕ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ЗОЛОТА И ПЛАТИНОИДОВ СРЕДНЕГО И НИЖНЕГО ПРИАМУРЬЯ)	121
3.1	Особенности водной миграции золота и ЭПГ золоторудных месторождений в различных ландшафтно-гидрогеохимических районах Приамурья	126
3.1.1	Районы, характеризующиеся отсутствием многолетней мерзлоты	127
3.1.2	Интрузивные массивы, перекрытые хорошо проницаемыми песчано-гравийно-галечными отложениями на склонах и в долинах	127
3.1.3	Вулканогенно-осадочные структуры с плащом слабопроницаемых глинистых отложений на склонах	130
3.2	Районы с развитием многолетней мерзлоты	132
3.2.1	Районы с развитием островной мерзлоты долинного типа	134
3.2.2	Районы с развитием сплошной и прерывистой мерзлоты	134
3.3	Особенности формирования гидрогеохимических ореолов и потоков рассеяния золоторудных месторождений и элементов группы платины	136
3.3.1	Особенности формирования фоновых вод	136
3.3.2	Особенности формирования ореольных вод золоторудных месторождений и ЭПГ	138
3.3.3	Редкие и рассеянные элементы в ореольных водах месторождений благородных металлов Среднего и Нижнего Приамурья	146
3.4	Модель растворения, переноса и переотложения золота и ЭПГ в зоне гипергенеза. Формирование гидрогенной составляющей аллювиальных россыпей золота и ЭПГ	153
3.3.4.1	Гидрогеохимические процессы перераспределения золота в подсистеме коренная порода (руда) - подземные воды	155
3.3.4.2	Гидрогеохимические процессы перераспределения золота в подсистеме подземные воды - поверхностные воды - донные осадки	158
3.3.4.3	Гидрогеохимические процессы перераспределения золота в подсистеме золотоносная россыпь	161
3.3.4.4	Методика оценки масштабов гидрогенного россыпеобразования золота в руслах поверхностных водотоков	162
3.3.5	Гидрогеохимия Кондерского ультраосновного массива	167
3.3.6	Модель растворения, переноса и переотложения ЭПГ в зоне гипергенеза. Формирование гидрогенной составляющей аллювиальных россыпей ЭПГ	172

3.3.7	О механизме обогащения никелевых кор выветривания ЭПГ	177
3.3.8	Формирование гидрогеохимических ореолов рассеяния золота прибрежно-морских и водно-ледниковых россыпей золота (на примере района месторождения алмазов им. М.В. Ломоносова, Архангельская область)	181
3.3.8.1	Характеристика выполненных исследований по оценке золотоносности подземных вод и рыхлых песчано-гравийных отложений района месторождения алмазов им. М.В. Ломоносова (Золотицкого кимберлитового поля)	182
3.3.8.2	Анализ результатов гидрогеохимического опробования природных вод района месторождения алмазов им. М.В. Ломоносова	185

Список рисунков

		Стр
1.1	Фазовая диаграмма, показывающая чистые фазы воды в зависимости от температуры и давления	19
1.2	Диаграмма фазового равновесия углекислого газа	24
1.3	Границы участков Эссентукского месторождения	31
1.4	Гидрогеохимическая карта-схема титонско-валанжинского водоносного горизонта	32
1.5	Гидрогеохимическая карта-схема аптско-нижнеальбского водоносного горизонта	33
1.6	Гидрогеохимическая карта-схема верхнемелового водоносного горизонта	34
1.7	Гидрогеохимическая карта-схема датско-зеландского (эльбурганского) водоносного горизонта	35
1.8	Широтный гидрогеохимический разрез Эссентукского месторождения	36
1.9	Меридианальный гидрогеохимический разрез Эссентукского месторождения	37
1.10	Растворимость CO ₂ как функция температуры	43
1.11	Растворимость CO ₂ как функция давления	43
1.12	Границы участков Эссентукского и Нагутского месторождений	48
1.13	Гидрогеохимическая карта-схема датско-зеландского (эльбурганского) водоносного комплекса	50
1.14	Гидрогеохимическая карта-схема верхнемелового водоносного комплекса	51
1.15	Гидрогеохимическая карта-схема нижнемелового водоносного комплекса	52
1.16	Гидрогеохимический разрез по линии IV-IV	54
2.1	Схема структурно-тектонического строения вблизи трубки «Удачная»	86
2.2	Схематический гидрогеологический разрез трубки «Удачная»	86
2.3	График температурной зависимости минерализации дренажных хлоридных кальциевых рассолов карьера кимберлитовой трубки «Удачная»	90
2.4	Геолого-структурная схема Дегдеканского рудного поля	93
2.5	Гидрогеологическая карта междуречья рек Зeya и Б. Пера	98
2.6	Гидрогеологические разрезы к гидрогеологической карте района исследований	99
2.7	Криогенные соли – основные сульфаты меди и никеля в зоне окисления	109

	концентрата	
2.8	Зональность криогенных солей зоны окисления концентрата. Белый цвет-основной сульфат железа, коричневый – гидроксиды Fe, зеленый – основной сульфат Cu, Ni	110
2.9	Криогенное высаливание сульфата меди	111
2.10	Сульфатная медно – никелево - кальциевая вода (минерализация 5,2 г/л, рН 5.5)	112
2.11	Зеленовато-голубая вода сульфатная никеле-медная вода в зоне окисления концентрата (минерализация 6.7 г/л, рН – 4.5)	113
2.12	Схема гидрохимической зональности Коршуновского месторождения	116
2.13	Схематичный геолого-структурный разрез Коршуновского железорудного месторождения	116
3.1	Обзорная схема расположения исследованных золоторудных и ЭПГ месторождений Дальнего Востока РФ	123
3.2	Схема расчлененности рельефа и распространения многолетнемерзлых пород и Приамурья	125
3.3	Схема гидрогеохимических аномалий золота района золоторудного месторождения Многовершинное	131
3.4	Схема гидрогеохимических аномалий района реки Гарь- II	139
3.5	Схема гидрогеохимических аномалий района верховьев реки Кондер	140
3.6	Схема гидрогеохимических аномалий бассейна реки Средняя Ингагли	141
3.7	Схема гидрогеохимических аномалий района Покровского золоторудного месторождения	142
3.8	Схема гидрогеохимических аномалий золота участка реки Зимовье	143
3.9	Изменение концентрации золота, сульфатов и полиитионатов по потоку рассеяния	157
3.10	Карта-схема интенсивности переноса растворенного золота поверхностными водами	163
3.11	Графики режимных наблюдений за ионным стоком золота	165

Список таблиц

		Стр
1.1	Критические температуры, давления и плотность для некоторых газов [29]	17
1.2	Доля биогенного углекислого газа зоны гипергенеза в формировании растворенных карбонатных компонентов минеральных вод Эссентукского месторождения	44
1.3	Групповой состав органических веществ подземных минеральных вод скв. 26-Н Нагутского месторождения	69
1.4	Фракционный состав углеводов минеральных вод	71
1.5	Доля биогенного углекислого газа зоны гипергенеза в формировании растворенных карбонатных компонентов минеральных вод Нагутского месторождения	73
1.6	Результаты определения нефтепродуктов в кернах скв. 24-бис-1	74
2.1	Эвтектические концентрации (C_3) и температуры (T_3) в водно-солевых системах	80
2.2	Температура образования твердых фаз при вымораживании морской воды	81
2.3	Микрокомпонентный состав меж и подмерзлотных вод на территории Дегдеканского месторождения	96

2.4	Обобщенные данные о качестве подземных вод на участке работ (Осень 2011г)	100
2.5	Обобщенные данные о химическом составе подземных вод при зимнем опробовании эксплуатационных скважин	101
2.6	Обобщенные данные о составе подземных вод зоны аэрации на участке работ	103
2.7	Обобщенные данные о составе поверхностных вод на участке работ	103
2.8	Эвтектические концентрации (C_3) и температуры (T_3) в сульфатных и гидрокарбонатных водно-солевых системах	114
3.1	Ландшафтно-гидрогеохимическое районирование рудных полей Среднего и Нижнего Приамурья	124
3.2	Соотношение основных форм миграции золота в поверхностных водах месторождения Многовершинное	129
3.3	"Фоновые" концентрации золота для подземных и поверхностных вод районов исследованных месторождений	138
3.4	Концентрация золота в водах потоков и ореолов рассеяния	145
3.5	Дополнительные (обобщенные) поисковые показатели золоторудных месторождений	146
3.6	Результаты нейтронно-активационного анализа на ЭПГ и золото поверхностных вод	149
3.7	Химический состав поверхностных и подземных вод карбонового и падунского водоносного комплекса в районе кимберлитовых трубок Архангельская, Снегурочка, Карпинская-2, мг/л (С – скважина)	184
3.8	Результаты нейтронно-активационного анализа подземных вод района кимберлитовой трубки Архангельская, мкг/л (*-мг/л)	184

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы

Актуальность рассматриваемой в диссертационной работе проблемы имеет теоретическое и прикладное значение.

В ней рассмотрены экстремальные термодинамические условия (РТ-условия) формирования химического состава подземных вод. Под экстремальными термодинамическими условиями в работе принимаются РТ-условия, в которых изменяются физико-химические свойства воды как растворителя. Они обусловлены фазовыми переходами воды и других газов, содержащихся в ней в виде несмешивающихся с ней сверхкритических флюидов индивидуальных газов, то есть РТ - условия, которые не приводятся к нормальным условиям ($P=1$ атм, $T=25^{\circ}\text{C}$) или приводятся к ним с большими допущениями.

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

В работе рассмотрены три варианта экстремальных термодинамических условий:

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

Цель и задачи исследований

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

Для реализации поставленной цели были решены следующие задачи:

1. На примере Эссентукского и Нагутского месторождений района Кавказских минеральных вод изучить фундаментальные закономерности формирования химического состава углекислых минеральных вод находящихся в экстремальных сверхкритических термодинамических условиях ($T^{\circ}\text{C}$ более 374, P bar более 212) и субкритические ($T - 100 - 374^{\circ}\text{C}$);
2. На примере районов кимберлитовых полей Западной Якутии, золоторудно-россыпных полей Дальнего Востока РФ изучить фундаментальные закономерности формирования химического состава в криогенных отрицательно температурных термодинамических условиях ($T -$ менее 0°C);
3. На примере районов золоторудно-россыпных полей Дальнего Востока РФ изучить фундаментальные закономерности формирования химического состава подземных вод в экстремальных термодинамических условиях - совместное присутствие в подземных водах окислителей и анионов-лигандов комплексных соединений, приводящих к миграции и отложению в зоне гипергенеза золота и элементов группы платины (Pt, Os, Ir).

Объект и методика исследований

Объектами исследований являлись:

1. Эссентукское и Нагутское месторождения углекислых минеральных вод района Кавказских минеральных вод (КМВ);
2. Районы месторождений алмазов Западной Якутии и Архангельской области;
3. Районы 16 золоторудно-россыпных районов юга Дальнего Востока РФ;
4. Норильский промрайон.

Методика исследований заключалась:

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

Научная новизна

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

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

На защиту выносятся следующие положения:

Первое защищаемое положение.

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

Изменение химического состава подземных вод находящихся в сверхкритическом состоянии (газо-водяная смесь - физическая смесь не смешивающихся друг с другом сверхкритических флюидов H_2O , CO_2 , H_2S , HCl , CH_4 и его гомологов) происходит ступенчато, в соответствие с критическими точками индивидуальных сверхкритических флюидов, вследствие уменьшения давления и температуры ниже критических параметров при инъекции их в водоносные комплексы.

На каждой ступени изменения (переход через критическую точку) из ск-флюида газа образуется ионный водный раствор газа, например из ск-флюида CO_2 образуется водный раствор угольной кислоты, которая начинает взаимодействовать с вмещающими горными породами, происходит её нейтрализация, образуются гидрокарбонаты.

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

Ск-флюиды H_2O , CO_2 как неполярные растворители экстрагируют органические вещества из вмещающих горных пород и выделяют их в самостоятельные несмешивающиеся с водой фазы при подъеме к поверхности Земли. Выделение неполярных органических веществ из ск-флюидов происходит ступенчато по фракциям

вследствие уменьшения их растворимости в ск-флюидах как функции их молекулярной массы, вследствие уменьшения плотности ск-флюидов при уменьшении давления и температуры.

Второе защищаемое положение.

Изменение химического состава подземных вод при отрицательных температурах ($T - \text{менее } 0^{\circ}\text{C}$) происходит в соответствие с эвтектическими точками индивидуальных кристаллогидратов солей.

Третье защищаемое положение.

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

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

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

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

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

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

Практическая значимость

Практическая значимость работы заключается:

1. В разработке природных гидрогеохимических моделей формирования термо-газохимического состава углекислых минеральных вод месторождений КМВ для

переоценки запасов минеральных вод Эссентукского и Нагутского месторождений, получившие положительное заключение экспертизы ГКЗ при экспертизе запасов;

2. В переоценке запасов минеральных вод Эссентукского и Нагутского месторождений, получившие положительное заключение экспертизы ГКЗ при экспертизе запасов;

3. В оценке запасов углекислого газа Эссентукского месторождения минеральных вод и постановке их запасов на госучет по результатам экспертизы отчета с переоценкой запасов минеральных вод в ГКЗ;

4. В разработки теоретических обоснований проектных решений по утилизации дренажных рассолов и минерализованных оборотных вод в многолетнемерзлые горные породы на объектах инфраструктуры Удачинского и Мирнинского ГОКов АК «АЛРОСА»;

5. В оценке запасов гидроминерального сырья хранилищ обогатительного концентрата ОАО «Норильский Никель»;

6. В разработке проектных решений по управлению качеством гидроминерального сырья добываемого из скважин вымораживанием при утилизации отвала огарка серного колчедана в п. им. Морозова, Ленинградская область;

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

Апробация работы

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

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

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

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

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

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

6. На Всероссийской конференции «Геологическая эволюция взаимодействия воды с горными породами», Томск, 2012г.;
7. На 2-ом Национальном научном форуме «НАРЗАН-2013», «ТЕХНОГЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ГИДРОЛИТОСФЕРЕ», Кисловодск, 2013 г.;
8. На Всероссийском форуме с международным участием «Развитие минерально-сырьевой базы Сибири: от В.А. Обручева, М.А. Усова, Н.Н. Урванцева до наших дней», г. Томск, 2013 г.;
9. На Международной конференции по минеральным водам «MinWat2014», Карловы Вары, Чешская Республика, 2014г.;
10. Всероссийской научно-практической конференции, ВСЕГИНГЕО, Москва, 2014 г.;
11. I Международный конгресс, «САНАТОРНО-КУРОРТНОЕ ЛЕЧЕНИЕ», Москва, 2015 г.

Публикации автора

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

Личный вклад автора

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

Структура и объем работы. Диссертационная работа изложена на 300 страницах, состоит из введения, 3 глав и заключения. Работа проиллюстрирована 54 рисунками и содержит 23 таблицы. Список использованных источников включает 284 отечественных и 110 зарубежных наименований.

Работа выполнена в ЗАО «ГИДЭК».

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

Автор благодарит за всестороннюю помощь и поддержку при выполнении данной работы сотрудников ЗАО «ГИДЭК»: Г.Е. Ершова, А.Л. Язвина, А.Г. Черняка, Н.И. Молчанову, В.В. Дьякову, Р.Б. Крапивнера, А.Ю. Каплана, А.Ю. Вавичкина. Автор глубоко благодарен ушедшим из жизни профессору, д. г-м.н. В.А. Кирюхину, д. г-м.н. Е.А. Баскову за ценные советы. Автор благодарен Потапову А.А., Хархордину И.Л., Атрощенко Ф.Г., Исхакову М.С., Безруковой Н.В., Старовойтовой Н.В., Никитиной Н.Б., Сударикова С.М. за помощь в проведении полевых и экспериментальных работ.

Тема диссертации:
ФОРМИРОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПОДЗЕМНЫХ ВОД В
ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

ВВЕДЕНИЕ

Экстремальными термодинамическими условиями (РТ-условия) формирования химического состава подземных вод являются РТ-условия, в которых изменяется физико-химические свойства воды как растворителя. Они обусловлены фазовыми переходами воды и других газов, содержащихся в ней в виде несмешивающихся с ней сверхкритических флюидов индивидуальных газов, то есть РТ - условия, которые не приводятся к нормальным условиям ($P=1$ атм, $T=25^{\circ}\text{C}$) или приводятся к ним с большими допущениями.

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

В работе рассмотрены три варианта экстремальных термодинамических условий:

1. Околокритические условия: сверхкритические ($T^{\circ}\text{C}$ более 374, P bar более 212) и субкритические ($T - 100 - 374^{\circ}\text{C}$) условия;
2. Криогенные условия: отрицательно температурные ($T -$ менее 0°C) условия;
3. Особый вариант экстремальных термодинамических условий: Совместное присутствие в подземных водах окислителей и комплексообразователей, приводящих к миграции и отложению в зоне гипергенеза (зона кислородсодержащих подземных вод) золота и элементов группы платины (на примере Pt, Os, Ir).

Первое защищаемое положение.

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

Изменение химического состава подземных вод находящихся в сверхкритическом состоянии (газо-водяная смесь - физическая смесь не смешивающихся друг с другом сверхкритических флюидов H_2O , CO_2 , H_2S , HCl , CH_4 и его гомологов) происходит

ступенчато, в соответствие с критическими точками индивидуальных сверхкритических флюидов, вследствие уменьшения давления и температуры ниже критических параметров при инъекции их в водоносные комплексы.

На каждой ступени изменения (критическая точка) из ск-флюида газа образуется ионный водный раствор, например из ск-флюида CO_2 образуется водный раствор сильной угольной кислоты, которая начинает взаимодействовать с вмещающими горными породами, происходит её нейтрализация, образуются гидрокарбонаты.

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

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

1. ФОРМИРОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПОДЗЕМНЫХ ВОД В СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ($T^{\circ}\text{C}$ БОЛЕЕ 374, P ВАР БОЛЕЕ 212) И СУБКРИТИЧЕСКИХ ($T - 100 - 374^{\circ}\text{C}$) УСЛОВИЯХ

1.1 Современное состояние изученности гидрогеохимии подземных вод, находящихся в сверхкритических условиях

1.1.1 Физико-химические свойства сверхкритических флюидов H_2O и CO_2

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

При сжатии газа вблизи критической точки его нельзя считать ансамблем частиц, действующих друг на друга при столкновениях. Молекулы газа взаимодействуют на расстоянии (поскольку сильно сближаются), что приводит к образованию «сгустков» вещества – флуктуации плотности, которые увеличиваются в размерах по мере приближения к критической точке и тоже взаимодействуют друг с другом. В околкритической системе возникает структура, которая похожа на «газ» капель, она определяется уже свойствами всей совокупности частиц, а не индивидуальными свойствами составляющих, т.е. носит кооперативный характер. Ансамбль молекул превращается в слаженный «коллектив», где каждый элемент зависит от каждого. В результате взаимодействия (корреляций) всех частей и появляются свойства, присущие системе как единому целому и приводящие к резкому возрастанию одних физических характеристик и стремлению к нулю других, названными критическими. Например, в околкритической жидкости малейшее приращение давления вызывают большие изменения плотности, сжимаемость многократно увеличивается, превращаясь в гиперсжимаемость, а если увеличить на один градус температуру среды с околкритическими параметрами, то её объем может удвоиться. С микроскопической точки зрения околкритическая жидкость представляется ансамблем молекул или «газом» капель, а макроскопической – сплошной средой с однородными (хотя и отличными от обычной) свойствами [26].

Сверхкритическое состояние, переход через критическую точку, характерно для всех веществ, в том числе H_2O , CO_2 , H_2S , HCl , H_3As , CH_4 и его гомологов (таблица № 1).

Таблица 1.1

<i>Критические температуры, давления и плотность для некоторых газов [29]</i>				
Газ	Критическая температура, °С	Критическая температура, °К	Критическое давление, атм	Критическая плотность, г/см ³
CO ₂	31,1	304,3	73,0	0,460
HBr	90	363	84	—
HCl	51,4	324,6	81,6	9,42
HI	151	424	82	—
H ₂ Se	138	411	88	—
H ₂ S	100,4	373,6	88,9	—
CH ₄	—82,5	190,7	45,8	0,162
C ₂ H ₆	32.25	305.25	50.04	0.210
C ₃ H ₈	95.75	368,75	44.9	0.226
C ₄ H ₁₀	134.15	407.15	37	0.234
SO ₂	157,2	430,4	77,7	0,52
H ₂ O	374,0	647,2	217,7	0,4

В настоящем разделе дается определение суб- и сверхкритических флюидов CO₂ и H₂O, приводится описание их физико-химических свойств. При анализе были использованы материалы обзорной статьи «Сверхкритические флюиды и СКФ-технологии» [12], а также опубликованные материалы докторской диссертации [31] С. J. T. Hangx, посвященной геохимическим последствиям подземного захоронения парниковых газов в глубокие водоносные горизонты, в частности, углекислого газа. Наиболее значимыми для понимания физико-химических процессов в сверхкритических условиях являются сведения, полученные автором из материалов статей геотермального конгресса, (World Geothermal Congress, Bali, Indonesia, 2010) посвященному Исландскому проекту глубокого бурения (Iceland Deep Drilling Project — IDDP) [29], которые в 2014г были опубликованы в журнале «Geothermics» № 49 [30]. Номер полностью посвящен IDDP-1 - проекту.

Целью IDDP - проекта было бурение скважины IDDP-1 глубиной 4–5 км в горячей гидротермальной системе Крафла на о. Исландия, проверка возможности отбора

сверхкритического флюида из геотермальной системы и оценка рентабельности использования водного флюида, находящегося в сверхкритическом состоянии при температуре 400–600°C, для нужд геотермальной энергетики.

Скважина IDDP-1 на глубине 2,1 км, проникла в расплавленные породы и быстро остывающая магма риолитового состава в виде остывшего обсидианового стекла закупорило нижние 20 м ствола, попытки пробурить до проектной отметки повторялись трижды с первоначальным результатом. Пробный выпуск перегретой воды [29, 30] начался в марте 2010 года, и к июлю 2010 года скважина давала примерно 30 кг/сек перегретого пара при температуре 330°C и давлении 120 бар, а в период с ноября 2011г по июль 2012г устьевая температура физической смеси ск-флюида H₂O с ск-флюидами углекислого газа, сероводорода, хлороводорода достигла 440⁰C при давлении 140 бар и расходе 14 кг/сек, что превышает критические параметры для перечисленных веществ, кроме воды. Вода на устье скважины была пресной (70 мг/кг), кислой (pH = 2.44), с высоким содержанием железа (21.5мг/кг), никеля (3.18мг/кг), хрома (4.9 мг/кг), растворенных газов: CO₂ (560 мг/кг); H₂S (250 мг/кг); а скважина курила как черный курильщик сульфидами железа черного цвета, вероятно, из-за сульфидной коррозии обсадных труб. Химический состав пароводяной смеси сверхкритических флюидов на устье скважины IDDP-1 приведен в статьях [29, 30]. По мнению авторов статей, ресурсной базой теплоэнергетических вод находящихся в сверхкритическом состоянии являются атмосферные воды, которые фильтруясь через горные породы, попадают в сверхкритические термодинамические условия. К этому выводу авторы пришли на основании изотопных исследований воды.

1.1.2 Сверхкритические флюиды воды

Из всех веществ вода претерпевает самые сильные изменения, переходя в сверхкритическое состояние (СК флюид H₂O). Если при нормальных условиях, нормальном давлении и температуре, вода – полярный растворитель, то в сверхкритической воде растворяются почти все органические вещества, она является неполярным растворителем, те же свойства характерны для наиболее изученного диоксида углерода. Зависимость растворяющей способности СК флюида H₂O от P-T-условий во многом обусловлена особым характером и динамикой водородных связей между молекулами. Водородные связи во многом определяют микроструктуру воды и ее уникальные, по сравнению с другими жидкостями, свойства. Особый, присущий только воде, механизм таких процессов, как растворение и транспорт протонов, является результатом движений молекул в постоянно меняющейся структуре сетки водородных

связей [13]. Вода при сверхкритическом давлении и температуре представляет собой смесь двух компонент: 1) газоподобной, по своим свойствам близкой к идеальному газу, состоящей из свободно вращающихся молекул воды, и 2) жидкоподобной, принципиально не отличающейся от обычной воды [15].

На рисунке 1.1 показана диаграмма фазового состояния воды.

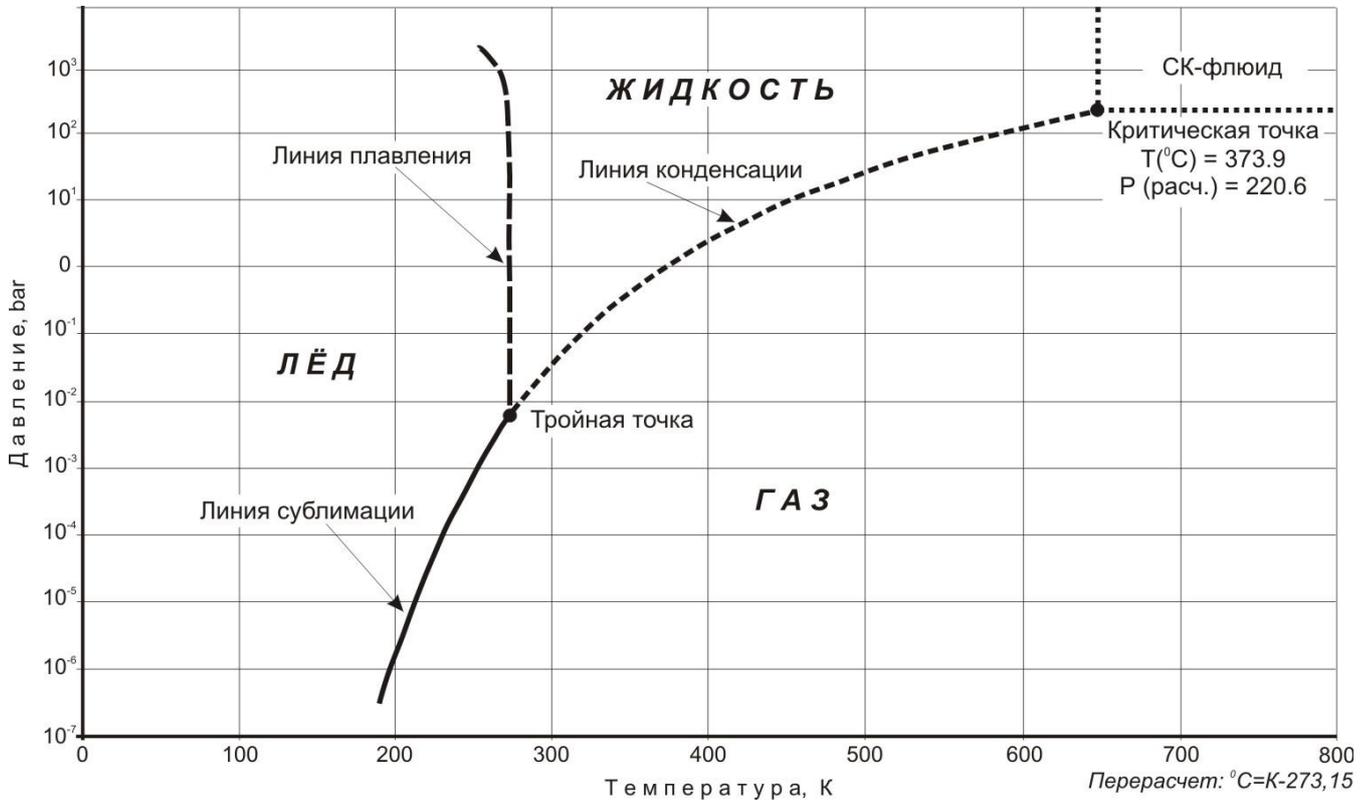


Рис.1.1 Фазовая диаграмма, показывающая чистые фазы воды в зависимости от температуры и давления

Жидкая ($T = 0 - 100^{\circ}\text{C}$), субкритическая ($T = 100 - 374^{\circ}\text{C}$) и сверхкритическая вода (СК флюид H_2O) ($T = \text{более } 374^{\circ}\text{C}$) отличается друг от друга количеством водородных связей между молекулами воды. В сверхкритической воде водородные связи минимальны. Именно водородные связи определяют высокую критическую температуру H_2O , так резко отличающую воду от других гидридов элементов VI группы таблицы Д.И. Менделеева. Жидкая вода более «жидкая», сверхкритическая – более газоподобная, это фаза не жидкая, но и не газообразная. В физическом смысле это, скорее, микрогетерогенная смесь газоподобных и жидко-подобных конфигураций молекул воды, быстро сменяющих друг друга. Ск-флюид H_2O хорошо растворяет кислород и органические вещества, включая нефтяные углеводороды. Он является, в отличие от жидкой воды, неполярным растворителем, неорганические соли в нем плохо растворимы. Поэтому ск-флюид H_2O более опреснен, чем жидкая вода.

Являясь основой «гидротермального флюида – физической смеси (эмульсии) несмешивающихся ск-флюидов», т.е. горячего, сильно сжатого водного физического раствора многофазных компонентов, ск-флюид H_2O принимает неперенное участие в важнейших геологических процессах, включая гидротермальное рудообразование [14].

Сверхкритические флюиды являются динамичными фазами, даже небольшое отклонение температуры и давления вблизи критической точки изменяет физико-химические характеристики воды как растворителя, поэтому при малейших флуктуациях давления и температуры в такой сверхкритической воде могут полностью растворяться или, наоборот, осаждаться неорганические оксиды, сульфиды, арсениды и др. соли, выделяться или растворяться нефть и её составляющие углеводороды. Именно процессом сверхкритической газовой экстракции органических веществ из нефтематеринских осадочных горных пород объясняется термометаморфическое происхождение месторождений нефти. Сверхкритическая экстракция органических веществ из нефтематеринских осадочных горных пород происходит из большого объема горных пород погружившихся при осадконакоплении в сверхкритические условия. Образование месторождений нефти происходит в коллекторах, включая разломы, где при разгрузке в них ск-флюидов с экстрактами органических веществ, происходит резкое уменьшение давления, их расширение и переход через критические точки, вследствие чего органические вещества нефтяного ряда выделяются в самостоятельные фазы. При этом самые легкие фракции углеводородов, как наиболее растворимые, выделяются последними, в том числе у поверхности Земли.

Механизм сверхкритической экстракции нефтяных углеводородов и образование нефти в потоке сверхкритического флюида (сверхкритический крекинг сырой нефти) на примере диоксида углерода и воды рассмотрен в работах [7, 20, 21], а также работах автора на примере Эссентукского и Нагутского месторождений углекислых минеральных вод [1, 2, 3, 4, 6], и разделе №2 настоящей работы.

В работе автора [6], на примере Эссентукского (подраздел 2.2) и Нагутского (подраздел 2.3) месторождений углекислых минеральных вод рассмотрен механизм обогащения минеральных вод биологически активными органическими веществами, показана важная роль природной сверхкритической углекислоты как экстрагента органических веществ из вмещающих горных пород в формировании лечебных свойств углекислых минеральных вод. Именно по параметру ($C_{орг}$) природная углекислота отличается от искусственной, а минеральные углекислые воды природного газирования являются наиболее ценными, благодаря наличию в них органических веществ, в том числе быстро окисляющихся. Именно этим объясняется более высокая эффективность

санаторно-курортного лечения населения «у источника – бювета» по сравнению с бутилированной водой.

Примером современного гидротермального сульфидного рудообразования являются, так называемые, «черные курильщики» - конусовидные постройки из сульфидов тяжелых металлов, в основном железа. В них источником растворенных тяжелых металлов является кислая субкритическая вода, а осадителем металлов в твердую фазу в виде сульфидов является ск-флюид H_2S , несмешивающийся с водой. За счет резкого уменьшения давления в точке разгрузки смеси ск-флюидов на вершине «черного курильщика», ск-флюид H_2S переходит через критическую точку (табл.1) и образует с водой ионный раствор, содержащий сульфид - ионы, осаждающие тяжелые металлы в нерастворимый в воде осадок черного цвета – FeS , при этом в жерле постройки «курильщика» образования сульфидов металлов не происходит из-за высоких PT - параметров физической смеси ск-флюидов, так как ск-флюид H_2S с водой – две инертные несмешивающиеся жидкости, аналогично ведет себя и углекислый газ и сверхкритический мышьяковистый водород (арсин) из-за схожести их критических параметров (табл.1).

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

А.Б. Островский, Л.В. Боровский при разработке природной модели Нагутского месторождения углекислых минеральных вод типа «Есентуки-17», «Есентуки-4», «Боржоми» называли ск-флюиды CO_2 и H_2O «водногазовыми флюидами», поступающими из кристаллического фундамента в эксплуатационные водоносные комплексы нижнего и верхнего мела, не указывая на их свойства и что под ними понимается (см. подраздел 2.3). Они первыми выделили в пределах нижнемелового апт-альбского водоносного комплекса «метаново-углекислую залежь» в зоне её термодинамической устойчивости, не объяснив, что это такое с физической точки зрения. Они правильно связали с ней зону АВПД, показав на данных термо-динамо-метрического каротажа скважин, что «залежь» на 10-15 °С ниже температуры ниже и выше залегающих горных пород, что связано с расширением углекислоты в стволах скважин.

В.А. Всеволожский, Т.А. Киреева в статье [9], при рассмотрении условий образования глубинных маломинерализованных гидрокарбонатных натриевых вод на примере Западной Сибири утверждают, что их формирование обусловлено поступлением эндогенных высокотемпературных «газопаровых флюидов» в зону седиментогенных рассолов, не поясняя, что они понимают под термином «газопаровой флюид», придавая им важную роль в формировании химического состава гидрокарбонатных натриевых вод

вод.

В.М. Матусевич, А.Р. Курчиков, Л.А. Ковяткина в статье [23], анализируя геологические данные, полученные при бурении Тюменской сверхглубокой (ТСГ-6), пришли к выводу, что формирование на глубине около 4 км гидрокарбонатных натриевых вод с минерализацией 7.3 г/л, а в интервале глубин 6174-6300м с минерализацией около 1 г/л объясняется с геофлюидодинамических позиций (вертикальное перемещение флюидов), не объясняя термин «флюид».

Хаустов В.В. [27] предложил понятие ювенильного водного флюида (ЮВФ) (взамен «ювенильных вод» Э. Зюсса), генетически связанного с глубинными геодинамическими процессами. Вода, входящая в состав этого флюида, не имеет прямых генетических признаков. Он рассмотрел косвенные методы, позволяющие устанавливать ее генезис. Автор утверждает, что участие ЮВФ в формировании природных вод носит достаточно масштабный характер.

ЮВФ представляет собой первичную воду, зарождение которой осуществляется в верхнемантийных, а возможно и более глубоких очагах плавления (плюмы, «горячие точки»), которая мигрирует в сторону поверхности Земли вместе с сопутствующими летучими компонентами, в первую очередь газами.

Что же касается минерализации и солевого состава ювенильных вод, по мнению автора, они опреснены, поскольку в момент своего зарождения ювенильные воды не могут содержать в себе растворенных веществ. В дальнейшем формирование химического состава ювенильных вод происходит за счет процессов растворения мантийногенных газов и взаимодействия с вмещающими породами (углекислотное растворение алюмосиликатов). Поэтому воды ювенильного генезиса наряду с низкой минерализацией имеют среди преобладающих анионов карбонатный (гидрокарбонатный) ион, а среди катионов - натрий (калий). Введя новый термин, автор не объяснил, что с физической точки зрения представляет собой ювенильный водный флюид, сказав, что он не распознается, так как не имеет прямых генетических признаков, а значит, он не может быть изучен, не добавив к гипотезе «ювенильных вод» Э. Зюсса ничего нового.

В книге «Кольская сверхглубокая» [18] Л.В. Боровский приводит сведения о вскрытии скважиной СГ-3 в зоне регионального разуплотнения (интервал 4.5-9.0 км) на глубине 6720м относительно маломинерализованных хлоридно-гидрокарбонатных вод с минерализацией 10.3 г/л, рН до 7.5 при фоновых значениях 8.5-9, что указывает на участие сверхкритических флюидов CO_2 и H_2O в опреснении подземных вод и формировании гидрокарбонатного химического состава вод.

При проходке скважины СГ-3 до проектной глубины в основном были встречены

хлоридные, «метаморфизованные» седиментационные соленые воды и рассолы. По моему мнению, формирование указанной аномалии до глубины 7 км связано с циркуляцией здесь ск- флюидов CO_2 и H_2O по отдельной системе трещиноватости, гидравлически не связанной с выше лежащими интервалами соленых хлоридных вод (избыточный напор 80м), которые и формируют пониженную минерализацию и гидрокарбонатный химический состав.

В статье автора [16] «Происхождение уникальной геохимической аномалии в зоне перехода от континента к океану между Свальбардом и хребтом Книповича» рассматривается гидрогеохимический феномен в рамках более общей проблемы происхождения инверсионных поровых и трещинных вод в осадочных чехлах. Обосновывается связь аномально низкой минерализации и высокой щелочности этих вод с поступлением в осадочный чехол высокотемпературных ск-флюидов CO_2 и H_2O из магматического очага в фундаменте.

В статье автора [3], посвященной опыту переоценки запасов и прогнозных ресурсов минеральных углекислых вод Эссентукского и Бештаугорского месторождений сделан вывод, что ресурсная база минеральных вод рассматриваемых месторождений формируется за счет инфильтрационного питания в области выхода продуктивных водоносных горизонтов на дневную поверхность или под четвертичные отложения за пределами границ месторождений, а также поступления сверхкритического газожидкостного флюида H_2O и CO_2 из кристаллического фундамента в пределах Минераловодского интрузивного района по кольцевым и оперяющим разломам вокруг гор-лакколитов (прежде всего Бык и Бештау), а также тектоническим разломам фундамента, затрагивающим полностью или частично мезо-кайнозойскую толщу и активным в современную геологическую эпоху. Последняя составляющая и является так называемой «коренной струей», определяющей формирование термогазохимического состава минеральных вод.

1.1.3 Сверхкритические флюиды углекислого газа являются наиболее изученными среди других СК флюидов, в связи с относительно низкими критическими параметрами (рис 1.2, табл.1.1), достижение которых не требует больших энергетических и материальных затрат. За последние 30 лет они нашли применение в технологиях сверхкритической экстракции, разделении, концентрировании и хроматографии органических веществ, в том числе металлоорганических веществ.

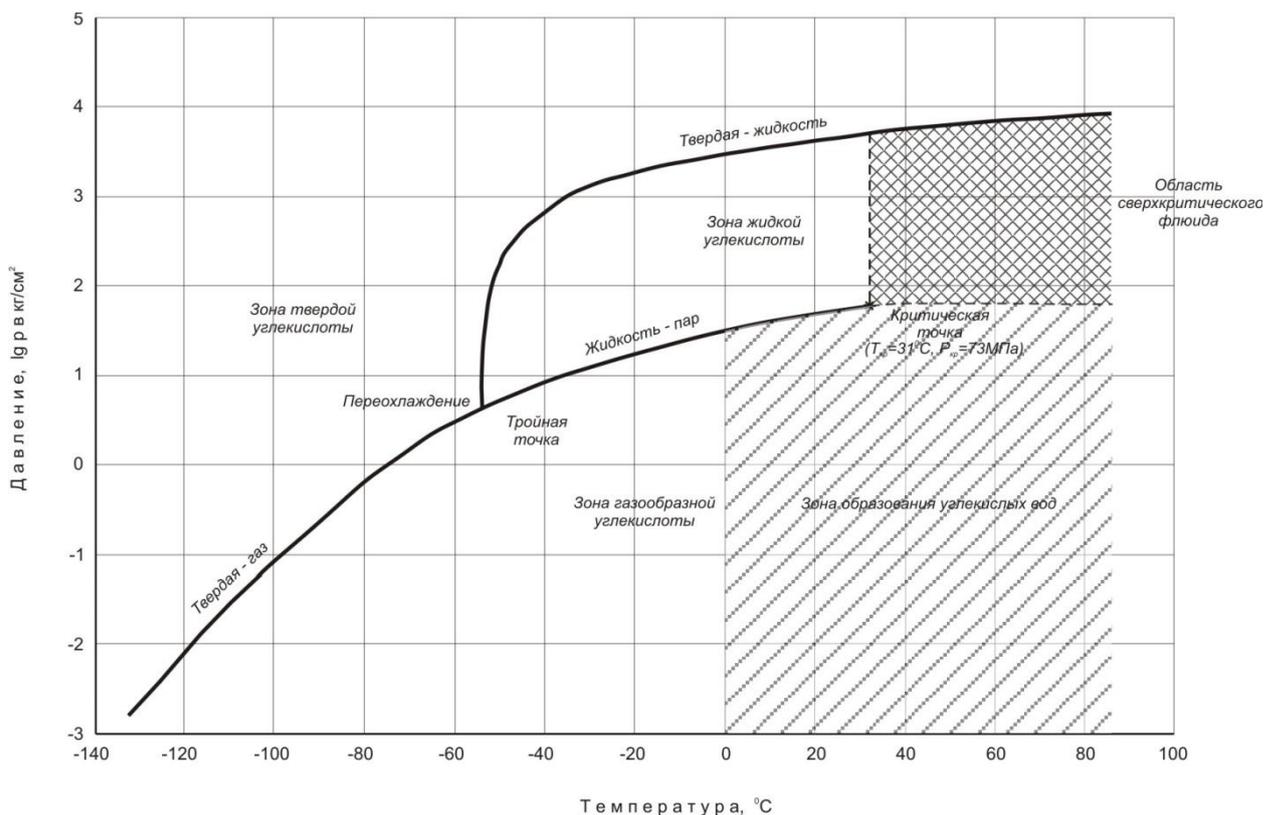


Рис 1.2. Диаграмма фазового равновесия углекислого газа

Ск-флюид CO_2 – неполярный растворитель, как гексан, экстрагирует любые неполярные органические вещества: терпеновые соединения, воски, органические пигменты, высокомолекулярные насыщенные и ненасыщенные жирные кислоты, алкалоиды, жирорастворимые витамины и фитостерины, сложные эфиры, нефтепродукты. При переходе в газ в критической точке ск-флюид CO_2 выделяет их, так как газ ничего не растворяет. Растворяющая способность ск-флюида увеличивается с ростом давления, чем оно выше, тем больший спектр органических, металлоорганических веществ растворяет ск-флюид. При уменьшении давления, уменьшается его плотность и как следствие растворяющая способность. Движение сверхкритических ск-флюидов CO_2 к поверхности Земли приводит к уменьшению их плотности, температуры вследствие адиабатического расширения, растворимости экстрагированных веществ. Растворенные в них органические вещества, выделяются последовательно по молекулярным массам по мере снижения давления и как следствие, растворимости, эффект применяется в сверхкритической хроматографии при анализе смеси органических веществ и разделении (очистке) нефтяных углеводородов, например, моторных масел от асфальтенов и тяжелых битумов [24]. Ск-флюиды CO_2 используются при переработке радиоактивных отходов, путем внесения в них органических комплексных соединений [22]. Органические лиганды образуют комплексные органические соединения с металлами, экстрагируют их,

например, уран, золото, и в форме металлоорганических соединений растворенных в ск-флюидах CO_2 извлекают полезные компоненты отходов [22]. Ск-флюид CO_2 не растворяет воду, а образует с ней физический раствор двух несмешивающихся фаз – эмульсию с размером частиц воды около 50 мкм. В работе [8], выполнено экспериментальное исследование раздельного существования фаз в двухфазных системах вода-сверхкритический углекислый газ. По данным анализа дифракционных картин рассеяния лазерного излучения на каплях воды в СК-флюиде CO_2 , а также оптической микроскопии при давлении 10,0 МПа и температуре 40 °С определена величина их среднего диаметра, составившая 55 ± 3 мкм.

Сверхкритические флюидные технологии в настоящее время находятся в процессе бурного развития и распространения. Это обусловлено тем, что технологии химических производств, использующие токсичные и взрывоопасные реагенты, не выдерживают конкуренции с более эффективными и безвредными сверхкритическими флюидными технологиями. Сверхкритический флюид, как экстрагент, имеет ряд особенностей. По сравнению с обычным растворителем он характеризуется на 1-2 порядка более низкой вязкостью, на 2-3 порядка большим коэффициентом диффузии и меньшей плотностью. Это существенно (в несколько раз) сокращает время экстракции. Растворяющая способность сверхкритического флюида сильно зависит от температуры и давления, что позволяет обеспечить селективную экстракцию. Особое применение сверхкритические флюидные технологии получили в процессах переработки отработавшего ядерного топлива, отходов урановых производств и селективном извлечении актинидов. Несмотря на высокую степень экспериментальной проработки данной тематики, остаются невыясненными причины существенного увеличения экстракционной эффективности в двухфазных системах, состоящих из СК-флюида CO_2 и малого (но не менее 0,3об%), количества дистиллированной воды.

Ск-флюиды H_2O и CO_2 являются сильными окислителями металлов. В работе [10], исследовано образование горючих газов при окислении массивных образцов вольфрама (923 К) и циркония (773 и 873 К) сверхкритическим флюидом $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ (мольное отношение $[\text{CO}_2]/[\text{H}_2\text{O}] = 0,17—0,26$) при давлении около 300 атм. При окислении получены моноклинный WO_3 , моноклинный $\text{W}_{19}\text{O}_{55}$, моноклинный ZrO_2 , H_2 , CO , CH_4 и углерод (на поверхности оксида вольфрама).

1.2. ФОРМИРОВАНИЕ ТЕРМОГАЗОХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА МИНЕРАЛЬНЫХ УГЛЕКИСЛЫХ ВОД ЭССЕНТУКСКОГО И НАГУТСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

ВВЕДЕНИЕ

В разделе, на примерах Эссентукского и Нагутского месторождения, рассмотрены существующие гипотезы формирования термо-газохимического состава углекислых минеральных вод, дан их критический анализ. Описаны природные модели месторождений минеральных вод, учитывающие термодинамические суб- и сверхкритические условия формирования углекислых минеральных вод названных месторождений, которые легли в основу гидрогеологических работ по переоценке запасов минеральных вод в части формирования качественных характеристик минеральных вод, в которых автор принимал непосредственное участие. Результаты работ получили положительные заключения экспертов ГКЗ «Роснедра».

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

Первые исследователи Эссентукских минеральных источников (Г.В.Абих (1852), Ф.А.Баталин (1861), А.И.Незлобинский (1882)) высказывали предположение о «коренной струе», поднимающейся с неопределенной глубины, питающей различные соляно-щелочные источники. К идее глубинного происхождения Эссентукских соляно-щелочных вод склонялись и другие исследователи, но никто из них не указывал горизонта формирования этих вод и глубины его залегания. Определяющую роль вулканических процессов в формировании углекислых минеральных вод отмечали крупные исследователи КМВ, такие как Э.Э.Карстенс, А.Н.Огильви, Л.Г.Герасимов, П.И.Лебедев, Н.Н.Славянов, П.Г.Кузнецов, С.С.Кузнецов и др. Авторы указывали, что «формирование солевого и газового состава углекислых Кавказских Минеральных Вод и в Северном Приэльбрусье, определяется такими факторами как выщелачивание из осадочных, метаморфических и изверженных горных пород различного состава. Геолого-структурная и геотермическая обстановка, в которой происходит миграция вод, тектонические процессы, обуславливающие метаморфизацию вмещающих пород и содержащихся в них растворов – вот те факторы, которые необходимо принимать во внимание» [11].

Известный французский специалист по рудным месторождениям и минеральным водам Л. де Лонэ (1899г.) высказал следующее положение, отражающее господствующее в то время представление о формировании углекислых минеральных вод: «...термальные источники, как и вулканы, с которыми они связаны общностью происхождения, приурочены к наиболее молодым дислокациям земной коры (к складчатым районам и

глубоким разломам) и локализованы в достаточно ограниченных зонах земной коры, где эти явления развиты». Он выделял две категории минеральных источников: *жильные* и *пластовые*. Первые – представляют жильные термальные воды, мигрирующие по трещинам, вторые – связаны с пластовыми термальными горизонтами, которые могут питать естественные минеральные источники или вскрываться артезианскими скважинами.

В 1902 г. австрийский ученый Э. Зюсс выступил с теорией ювенильного происхождения минеральных углекислых вод. Он считал, что такие воды образовались из газообразных продуктов, в изобилии выделяющихся при вулканической активности и дифференциации магматической лавы.

Позднее А.Н. Огильви утверждал, что ключ к пониманию химической природы соляно-щелочных источников лежит в массивно - кристаллических породах и в той магме, продуктом которой они явились (Огильви, 1914). Он связывал формирование этих вод с залегающей на глубине интрузией (Кавминводское интрузивно-купольное поднятие), однородной с той, которая образовала горы-лакколиты. Из этой интрузии, по мнению А.Н. Огильви, выходит струя соляно-щелочной составляющей, причем одни из составных частей её получают из массивно-кристаллических пород, вследствие их выщелачивания, другие являются ювенильными и идут из самых недр магматического очага. Такого же мнения придерживались А.П. Герасимов и Я.В. Лангваген.

За последующие годы изучения минеральных вод КМВ сложилось несколько гипотез об их происхождении.

А.М.Овчинников (1951) предполагал, что углекислые соляно-щелочные воды формируются в зонах разломов к северу от Эссентуков, у лакколитов Бык и Верблюд. Поднимаясь в горизонты верхнемеловых известняков, песчаников и эссентукских мергелей они движутся на юг, по восстанию пластов, к области дренажа в долине р. Подкумок.

С.А.Шагоянц и Н.А.Погорельский (1959)) полагали, что углекислые соляно-щелочные воды типа Эссентуки-17 поднимаются с глубины по трещинам тектонических разломов северо-восточного простирания и, поступая в надмеловые песчаники, растекаются в них и разбавляются менее минерализованными водами верхнемеловых известняков до минерализации типа Эссентуки-4 и меньшей.

А.Л.Шинкаренко (1946) и Ф.А.Макаренко (1950) объясняют формирование соляно-щелочных вод в толще верхнемеловых известняков, и мергелей эльбурга из метеорных вод местных областей питания. Насыщаясь в процессе движения глубинной углекислотой, поднимающейся вдоль тектонических зон дробления из фундамента, они превращаются в

углекислые воды и, становясь агрессивными, быстро достигают состава и минерализации вод типа Эссентуки-17, Эссентуки – 4 и близких к ним.

И.Я Пантелеев (1963) предлагает гипотезу, что формирование углекислых соляно-щелочных вод Эссентукского месторождения происходит в результате сложного процесса взаимодействия вод различных горизонтов верхнего и нижнего мела, возникшего и идущего благодаря особенностям геологической структуры района месторождения. Основными составляющими, участвующими в этом процессе взаимодействия, являются углекислые воды валанжина, пресные воды нижнего мела и соленые воды верхнего мела, которые локализуются в некоторых зонах верхнего мела на участках его погружения к северу. Встреча этих трех типов вод происходит в тектонической зоне на стыке Северо-Кавказской моноклинали и Ставропольского поднятия. В процессе смешения этих трех типов вод и взаимодействия смешанных углекислых вод с породами и образуются соляно-щелочные воды. В результате трех одновременно происходящих процессов – смешения, растворения карбонатов кальция и ионно-обменных реакций – вполне реальным становится формирование Эссентукских углекислых соляно-щелочных вод.

В 70-х – начале 80-х годов XX века коллективом специалистов Кавминводской гидрогеологической экспедиции под руководством А.Б. Островского были выполнены тематические исследования по территории КМВ. Работы были направлены на уточнение геологической структуры, гидродинамических, гидрогеохимических и гидрогеотермических условий региона и выявление закономерностей формирования месторождений минеральных вод. Они подтвердили приуроченность всех месторождений углекислых вод к тектоническим зонам различного образования.

Более поздние гипотезы (А.Б. Островский с соавторами (1979), Т.М. Требухова с соавторами (1981)) формирования минеральных вод типа Эссентуки-17 и Эссентуки-4 трактуют, что соляно-щелочные воды Эссентукского месторождения образуются на площади Ново-Благодарненского участка (Т.М. Требухова), а также на площади Центрального участка (А.Б. Островский) за счет инжекции сильно углекислых вод титонско-валанжинского горизонта по тектоническим «окнам» или «трубам» через мощную (до 700м) толщу готерив-аптских отложений в карбонатные породы верхнего мела и эльбургана, где формируются воды хлоридно-гидрокарбонатного натриевого состава при углекислотном выщелачивании осадочных пород и вытеснении из них морского солевого комплекса.

С.А. Шагоянц (1985) и Е.А. Потапов (1986) считают, что углекислые воды Эссентукского месторождения формируются на площади Нагутского месторождения в нижнемеловых – верхнемеловых – эльбурганских отложениях, оттуда они по зонам

тектонических нарушений в верхнемеловых – эльбурганских отложениях движутся по восстанию пластов на юг на Эссентукское месторождение, приходя в «готовом виде».

В работах Погорельского Н.С. (1963 г.), Островского А.Б. (1985 г.), Френкеля А.Д. (1987 г.) приводится иная точка зрения. Она состоит в том, что движение минеральных вод всех водоносных горизонтов происходит в северо-восточном направлении по падению пластов. Формирование химического состава минеральных вод происходит по мере их движения в процессе длительного контакта воды с породой за счет, главным образом, углекислотного выщелачивания и диффузии поровых растворов.

Резюмируя изложенные выше гипотезы можно выделить две принципиально различные схемы формирования конечного качественного состава углекислых минеральных вод КМВ, в том числе Нагутского и Эссентукского месторождений [1,2,3,4]:

- минеральные воды формируются за счет инфильтрационных вод, обогащенных газовой флюидом (сверхкритическими флюидами H_2O , CO_2 , H_2S), поступающим из фундамента, путем углекислотного «выщелачивания» солевого комплекса водовмещающих пород и диффузии поровых растворов. Они являются одной из составляющих ресурсной базы рассматриваемого месторождения и определяющими в формировании их термогазохимического состава. Большой резерв солевого комплекса водовмещающих пород позволяет прогнозировать сохранение их состава в долгосрочной перспективе при достижении равновесия между водоотбором и поступлением солей и CO_2 в водный раствор;

- формирование минеральных вод Эссентукского типа в верхнемеловом и эльбурганском горизонтах происходит путем восходящего движения по титонско-валанжинскому и аптско-нижнеальбскому водоносным горизонтам поступающих в них в области питания инфильтрационных вод, которые достигая на севере и северо-востоке крупных зон тектонических нарушений насыщаются там углекислотным флюидом, поступающим из фундамента, благодаря чему резко усиливается углекислотное выщелачивание водовмещающих пород. В сформированном виде подземные воды поступают в вышележащие отложения и в "готовом" виде газоинжекционного потока в верхнемеловой горизонт Эссентукского месторождения, а из него в эльбурганский. Основным очагом формирования минеральных вод типа Эссентуки-4 и Эссентуки-17 признается при этом Нагутское месторождение. При этом, проблема формирования минеральных вод титонско-валанжинского и аптско-нижнеальбского горизонта за счет углекислотного выщелачивания водовмещающих пород дискуссий и споров не вызывает. Для верхнемелового и эльбурганского горизонтов вопрос стоит следующим образом: формируются ли воды типа Эссентуки-4 и Эссентуки-17 "insite" на участке их добычи,

либо поступают к нему "в готовом виде" со стороны Нагутского месторождения по тектоническим зонам субмеридионального простирания. В этом случае добыча минеральных вод на Нагутском ММВ может повлиять на величину их запасов на Эссентукском. Поскольку трудно предположить, что подземные воды, обладающие еще большей способностью растворения, могут продвигаться на большие расстояния по породам с большим запасом морского солевого комплекса, не изменяя своего состава, через поле хлоридных натриевых высокоминерализованных вод верхнего мела [2], авторы придерживаются первой точки зрения, которая принята авторами (Б.В. Боревский, В.Ю. Абрамов, Г.Е. Ершов, А.Л. Язвин, 2009г, 2011г) основополагающей. На этой рабочей гипотезе были разработаны природные гидрогеологические модели Нагутского и Эссентукского месторождений, обоснованы их границы, которые были проведены по тектоническому, гидродинамическому и газо-гидрогеохимическому признакам [1,3,4].

1.2.2 Особенности формирования термогазохимического состава полиминеральных углекислых минеральных вод Эссентукского месторождения

В подразделе рассмотрены термогазохимические закономерности формирования качества полиминеральных углекислых минеральных вод Эссентукского месторождения (рис. 3).

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

Анализируя и развивая ранее высказанные гипотезы можно констатировать следующее, что формирования химического состава полиминеральных вод эксплуатационных водоносных горизонтов (эльбурганского, верхнемелового, нижнемелового, титонско-валанджинского) Эссентукского месторождения (рис. 4,5,6,7), происходит за счет сочетания и наложения целого ряда природных и географических факторов:

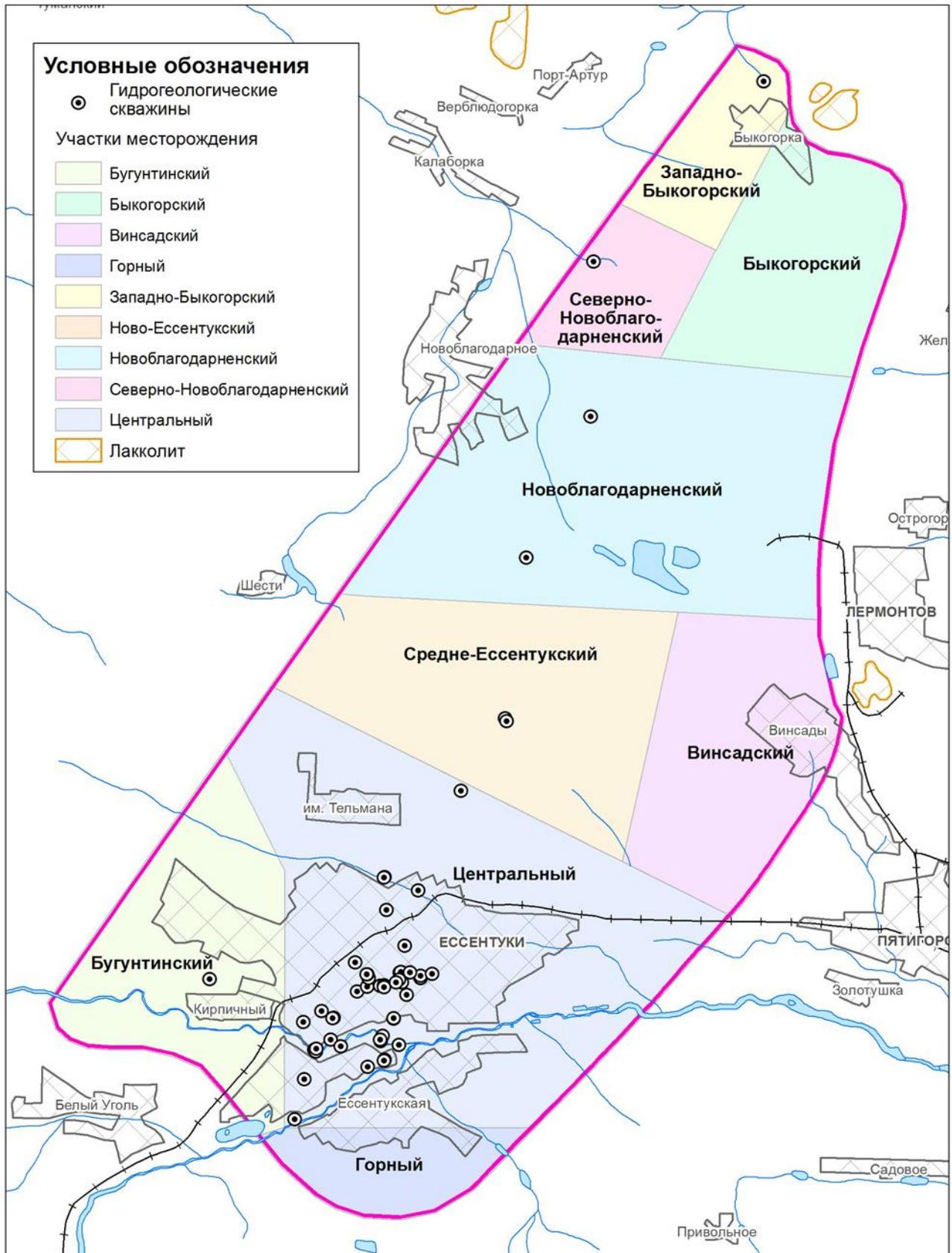


Рис. 1.3 Границы участков Ессентукского месторождения . Масштаб 1: 100 000

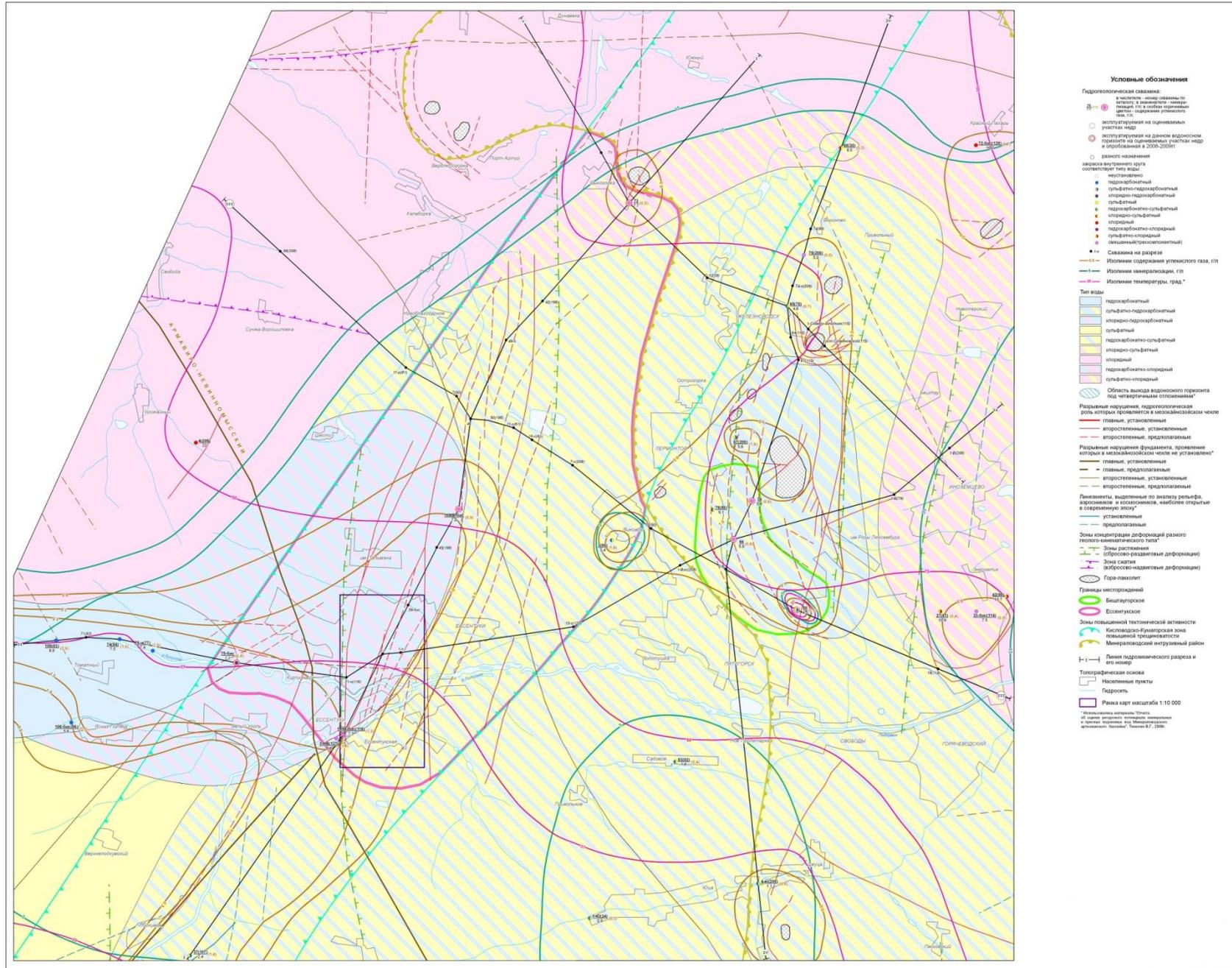


Рис. 1.4 Гидрогеохимическая карта-схема титонско-валанжинского водоносного горизонта

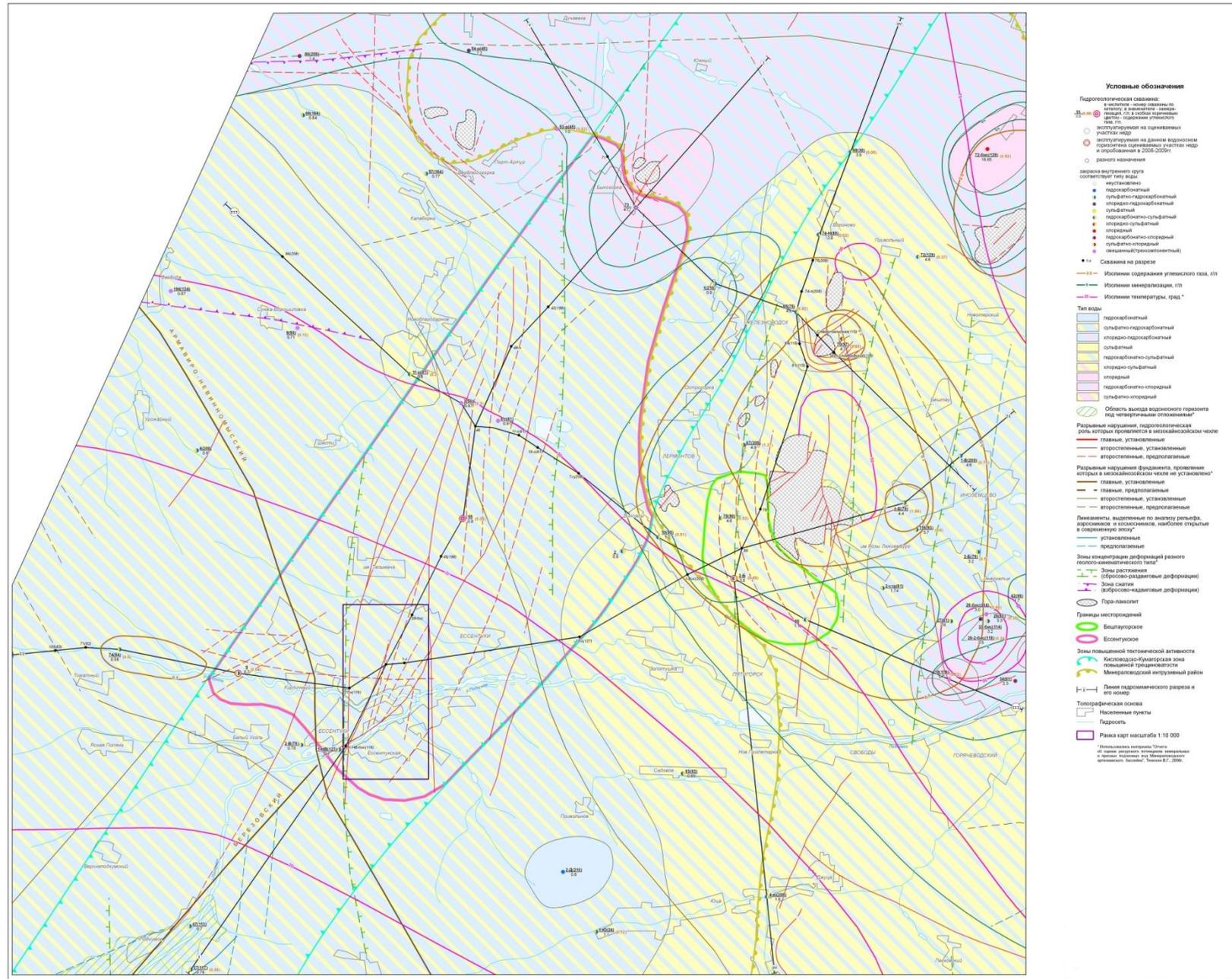


Рис. 1.5 Гидрогеохимическая карта-схема аптско-нижнеальбского водоносного горизонта

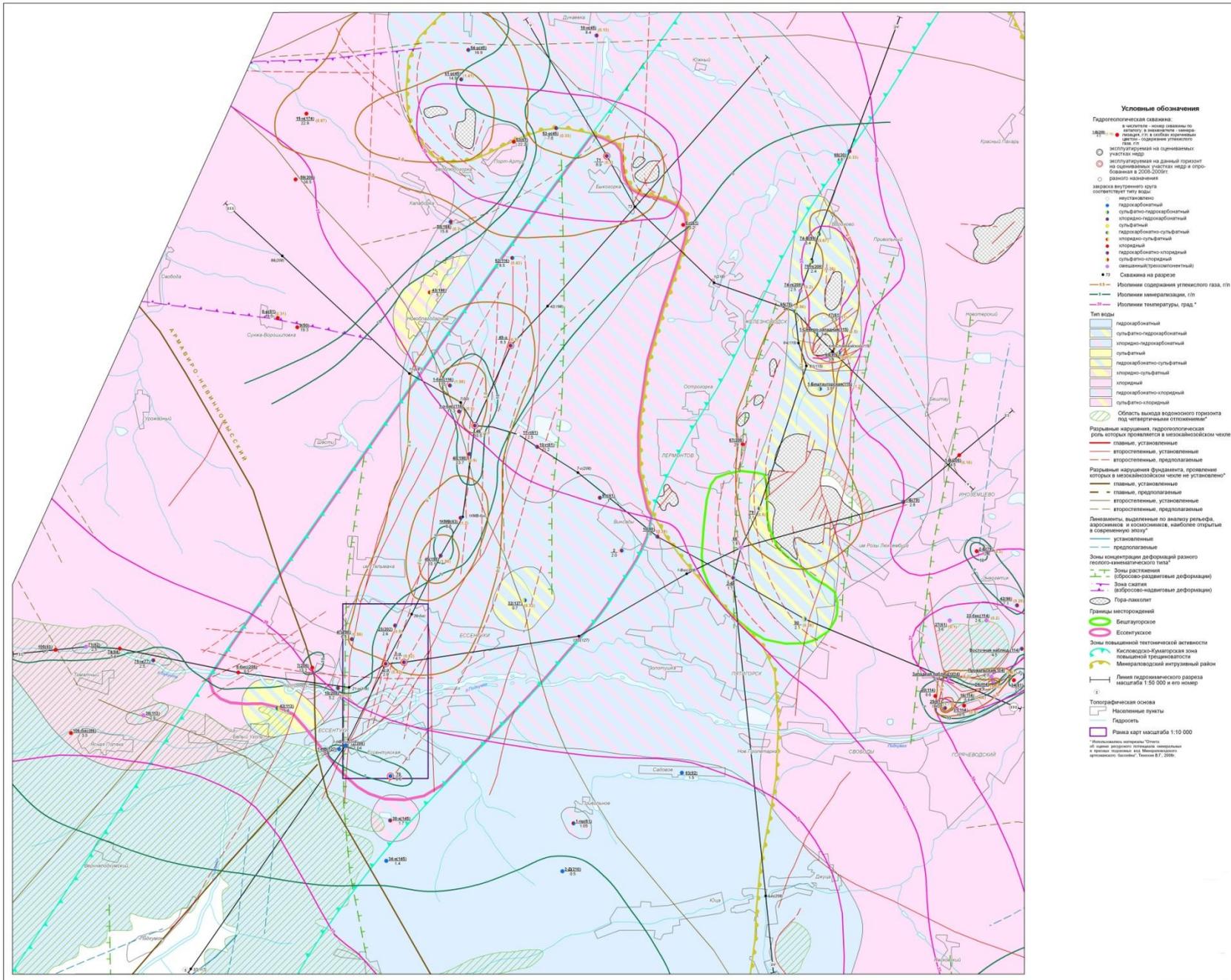
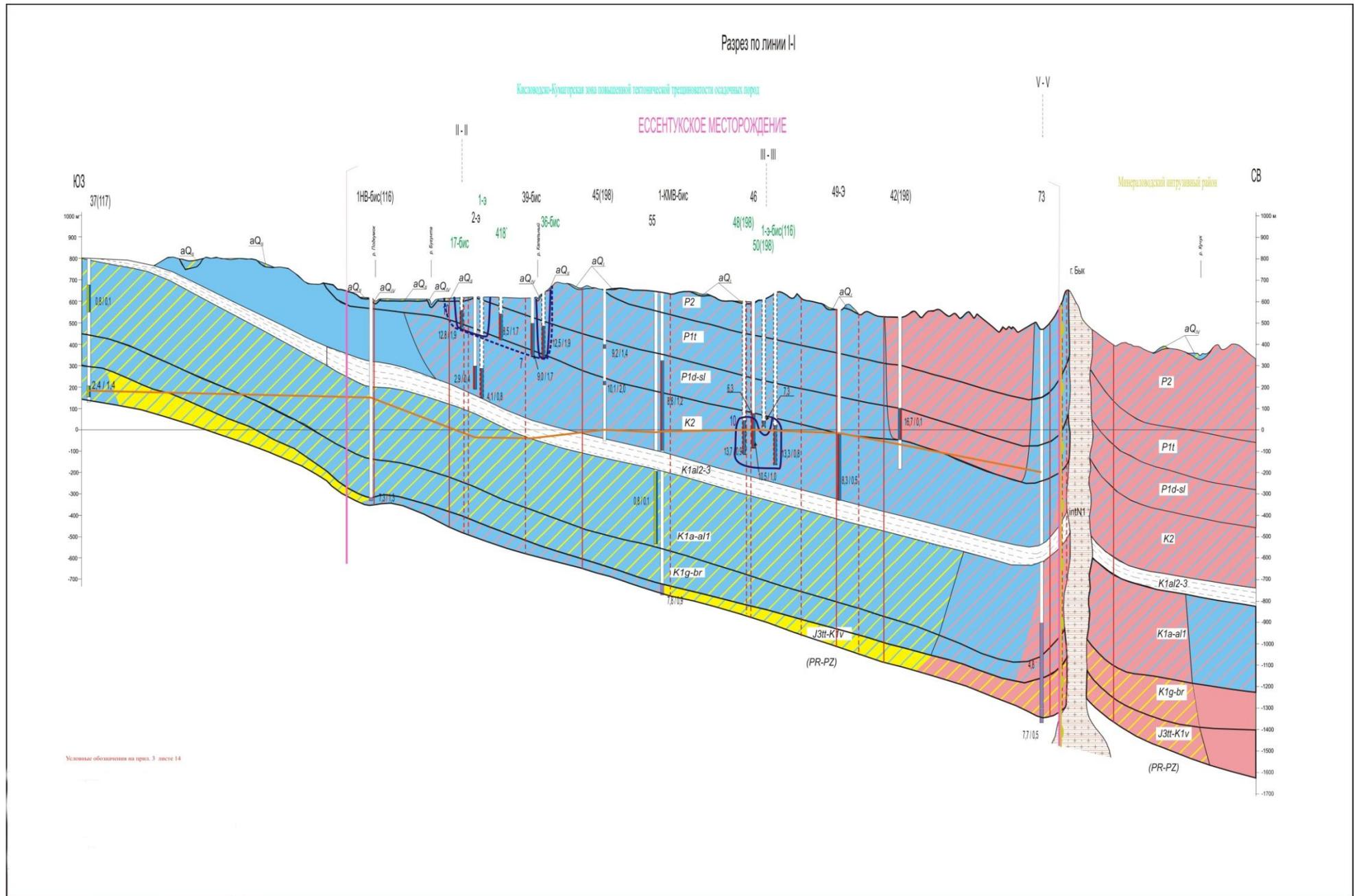


Рис. 1.6 Гидрогеохимическая карта-схема верхнемелового водоносного горизонта



Рис. 1.7 Гидрогеохимическая карта-схема датско-зеландского (эльбурганского) водоносного горизонта



Тип воды

-  Гидрокарбонатный
-  Хлоридно-гидрокарбонатный
-  Сульфатно-гидрокарбонатный
-  Сульфатный
-  Гидрокарбонатно-сульфатный
-  Хлоридно-сульфатный
-  Хлоридный
-  Гидрокарбонатно-хлоридный
-  Сульфатно-хлоридный

-  Изолиния минерализации 7 г/л
-  Изолиния минерализации 10 г/л
-  Гидроизопьеза 7.3 МПа (точка перехода CO₂ газ - ск-флюид CO₂)
-  Региональный водоупор

Тектонические нарушения

-  Установленные
-  Предполагаемые

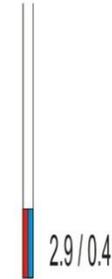
Границы

-  Минераловодский вулканический район (Кавминводское интрузивно-купольное наложенное поднятие)
-  Кисловодско-Кумагорская зона повышенной тектонической трещиноватости осадочных пород

-  1 - 1
Линия пересечения гидрогеологических разрезов

Скважина

2-э



Вверху - номер скважины. Черный номер соответствует скважине на разрезе, зеленый - вне разреза.

Цифры у скважины - минерализация / содержание CO₂, г/дм³

Тип воды при опробовании:

синий - гидрокарбонатный;

красный - хлоридный;

желтый - сульфатный;

фиолетовый - смешанный;

серый - не установлен.

Преобладающий анион показан с правой стороны.

Условные обозначения к гидрогеохимическим разрезам

Положение месторождения в пределах моноклинали Кавминводского артезианского бассейна, разбитой на блоки тектоническими «живыми» разрывными нарушениями, проницаемыми до земной поверхности. Проявление «молодого» неоген-четвертичного интрузивного магматизма, определившего аномальное температурное и газовое поле.

Питание и гидрохимическая зональность подземных вод, выраженная в неравномерном опреснении геологического разреза всех четырех эксплуатационных горизонтов (рис.4,5,6,7) по латерали моноклинали из области питания, в связи с различными фильтрационными характеристиками водоносных горизонтов:

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

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

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

жильным типом коллектора титонско-валанжинского водоносного горизонта с морским типом засоления валанжина и эвапоритов титона (гипс, ангидрит);

Субвертикальный термальный поток сверхкритических флюидов CO_2 и H_2O [1] из кристаллического фундамента в титонско-валанжинский водоносный горизонт по разрывным нарушениям и образование в нем залежей ск-флюидов CO_2 ;

Значительный вклад (20-30%) биогенной углекислоты (таблица 2), образующейся вследствие восстановления сульфатов и анаэробной биodeградации углеводов при формировании химического состава минеральных вод датско-зеландского (эльбурганского) и верхнемелового водоносных горизонтов.

Формирование химического состава углекислых (углекисло-сероводородных) гидрокарбонатных, безсульфатных минеральных вод Эссентукского типа это совокупность газогидрогеохимических процессов приводящая к формированию химического состава полиминеральных вод четырех эксплуатационных горизонтов Эссентукского месторождения. Образование их происходит в результате взаимодействия подземных вод, насыщенных углекислым газом, с терригенно-карбонатными сульфидсодержащими (до 10% FeS) , углеводородсодержащими горными породами датско-зеландского (эльбурганского) и верхнемелового водоносных горизонтов, а также с терригенными породами аптско-нижнеальбского и терригенно-карбонатными загипсованными породами титонско-валанжинского водоносных горизонтов. Они образуются путем углекислотного выщелачивания карбонатов, полевых шпатов, растворения гипса, окисления сульфидов железа в зоне гипергенеза (кислородсодержащие воды), катионного обмена и десульфатизации в системе «вода-порода» при смешении вод четырех водоносных горизонтов:

- углекислых сульфатно-гидрокарбонатных вод титонско-валанжинского (содержат ск-флюиды CO_2 в самостоятельной фазе (несмешивающихся с водой));
- неуглекислых (концентрация растворенной CO_2 до 0.5г/л) пресных гидрокарбонатно-сульфатных, сульфатно-гидрокарбонатных вод аптско-нижнеальбского;
- высокоминерализованных верхнемелового и эльбурганского.

Хлоридно-гидрокарбонатные (соляно-щелочные) минеральные воды отложений верхнего мела и эльбурга Эссентукского месторождения являются типичными водами углекислотного выщелачивания (нейтрализация угольной кислоты) терригенно-карбонатных осадочных пород, содержащих горные растворы морского бассейна седиментации нормальной солености

Соляно-серно-щелочные минеральные воды отложений титонско-валанжина Эссентукского месторождения являются водами углекислотного выщелачивания

карбонатных осадочных пород валанжина и эвапоритов (гипса) титона, содержащих горные растворы эвапоритового бассейна седиментации высокой солености (120-150 г/дм³ - стадия садки гипса), при участии в формировании ресурсов ск-флюидов CO₂ и H₂O.

В пределах месторождения выделяются следующие миграционные структуры ск-флюидов CO₂:

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

Обширные углекислые газохимические зоны отмечены по всем гидрогеологическим горизонтам, за исключением нижнемелового аптско-нежнеальбского водоносного горизонта, где углекислый газ находится в сверхкритическом состоянии, он не взаимодействует с водой с образованием угольной кислоты, также как в титонско-валанжинском горизонте. В титонско-валанжинском горизонте газосодержание аномальное, так как он является пластом - коллектором, в нем формируются «залежи» ск-флюидов CO₂. Залежь ск-флюидов CO₂ в кровле водоносного горизонта была вскрыта скважиной №137 на Бугунтинском участке, расход углекислого газа составлял 2м³/сек. За счет адиабатического расширения газа происходило его охлаждение, из скважины летел снег, во время 6-дневного выпуска устьевая температура опустилась до – 2⁰С. Скважина, по мнению очевидцев, ревела как 10 самолетов-истребителей одновременно запустившие двигатели. Скважина №137 была ликвидирована из-за опасности нарушения газового баланса месторождения. Залежи ск-флюидов CO₂ в титонско-валанжинском горизонте на Эссентукском месторождении эксплуатируются для попутного извлечения углекислого газа скважиной 1-КМВ-бис на Средне-эссентукском участке с газовым фактором 25 и скважиной 75-бис на Бугунтинском участке с газовым фактором 18. По этим скважинам при переоценке запасов минеральных вод Эссентукского месторождения в 2009г ЗАО «ГИДЭК» совместно с недропользователями впервые были оценены запасы углекислого газа и поставлены на баланс ГКЗ «Роснедра», автор принимал участие в этой работе, получившей положительное решение ГКЗ «Роснедра».

В соответствии с диаграммой фазового равновесия углекислого газа (рис. 2), для РТ-условий основных водоносных горизонтов Эссентукского месторождения, от палеозойского фундамента до эльбурганского водоносного горизонта, характерно два

фазовых состояния углекислого газа: газообразный углекислый газ, растворенный в воде на уровне предельной растворимости как функция температуры и давления [31] (рис 10,11) и ск-флюид CO_2 . Раздел фаз (ск-флюид CO_2 – растворенная в воде CO_2) проходит по пьезоизогипсе 730 метров и приближенно соответствует границе верхнего и нижнего мела, что объясняет безуглекислый облик минеральных вод аптско-нижнеальбского водоносного горизонта. Углекислый газ мигрирует через него транзитом в виде самостоятельной фазы, не смешивающейся с водой. Жидкая углекислота из-за высоких пластовых температур в геологическом разрезе месторождений неустойчива.

При пластовых давлениях свыше 7.3 МПа и температурах выше 31°C (критическая точка), в водоносных горизонтах рассматриваемых месторождений диоксид углерода существует в виде ск-флюида CO_2 и растворенного в воде углекислого газа на уровне взаимной растворимости фаз, при давлениях ниже 7.3 МПа – свободная двуокись углерода (растворенная в воде) и спонтанная CO_2 . Ск-флюид CO_2 распадается в критической точке до газа с формированием инжекционных куполов, в которых происходит понижение температуры за счет адиабатического расширения и повышение давления вследствие уменьшения плотности и, как следствие, резкое увеличение объема системы «ск-флюид CO_2 - вода», характеризующейся избыточным мольным объемом смеси $\text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$ [31]. С фазовым переходом ск-флюид CO_2 - спонтанный CO_2 связан сверхкритический газлифт.

Ск-флюид CO_2 является типичным неполярным растворителем, таким как гексан. Он способен полностью или выборочно экстрагировать любые неполярные органические вещества горных пород: терпеновые соединения, воски, органические пигменты, высокомолекулярные насыщенные и ненасыщенные жирные кислоты, алкалоиды, сложные эфиры, нефтепродукты, металлоорганические соединения. При переходе ск-флюида в газ в критической точке выделяет экстрагированные вещества, так как газ ничего не растворяет, обогащая биологически активными органическими веществами минеральную воду.

Наличие аномального температурного поля вокруг гор лакколитов Бык и Бештау (устьевая температура минеральных вод до 84°C (скв. 73)), относительно низкая для эвапоритов титона минерализация (7-8г/л) минеральных вод титон-валанжина позволяет предположить о наличии опресняющего потока ск-флюидов H_2O из кристаллического фундамента (магматического очага).

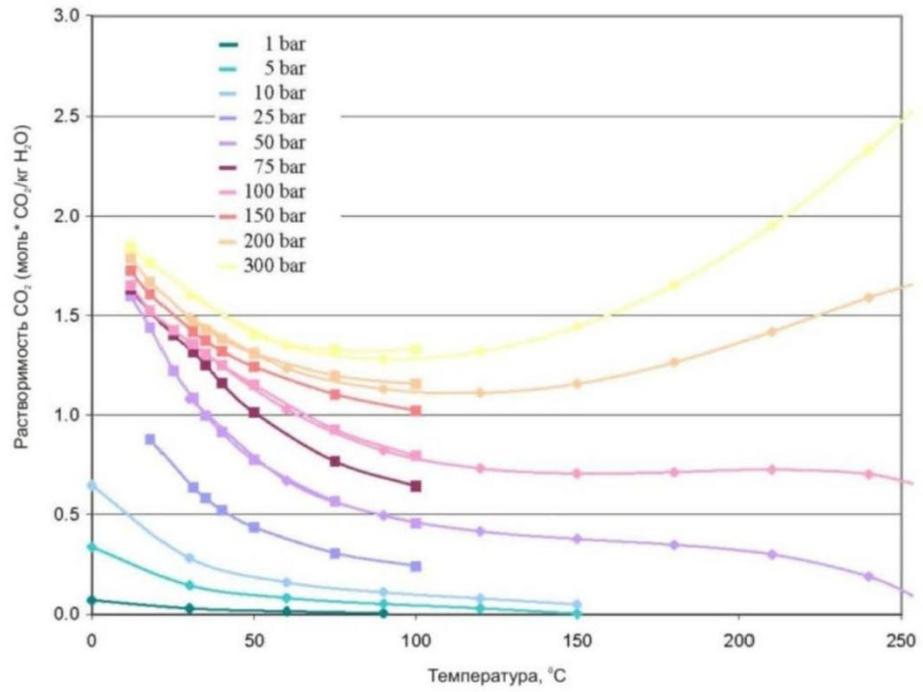


Рис. 1.10 Растворимость CO₂ как функция температуры

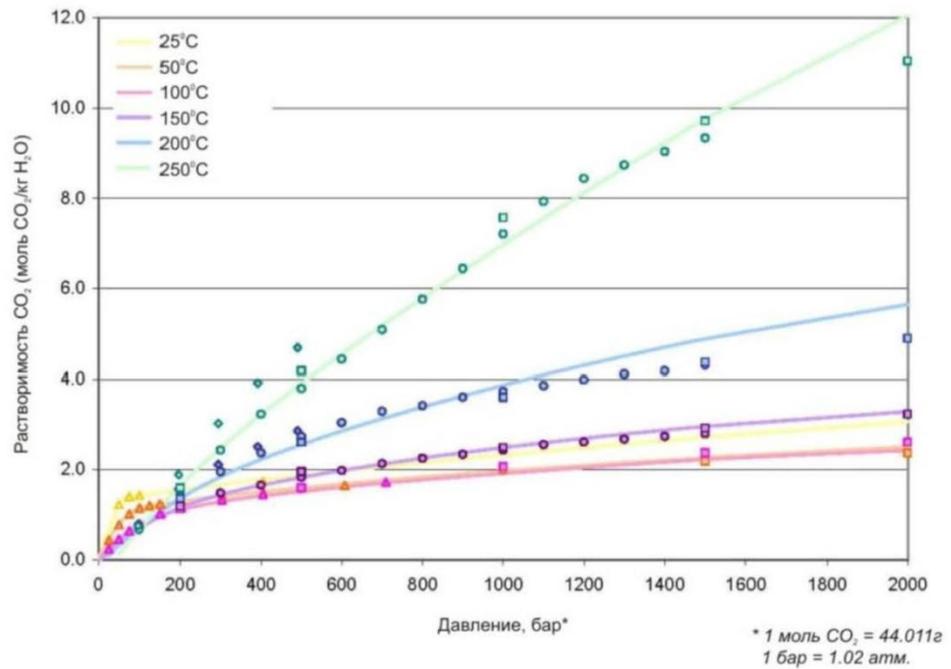


Рис. 1.11 Растворимость CO₂ как функция давления

Источником биогенного углекислого газа в отложения эльбурган и верхнего мела являются легкие углеводороды с координационным числом С менее 10 [6]. Микробиологические реакции, контролирующие продуцирование биогенной углекислоты – сульфатредукция и метаногенез. Биогенная составляющая CO_2 , оцененная автором по концентрации метана для эльбурганского водоносного горизонта в количестве 20 - 30%, подтвердилась выполненными изотопными анализами углерода (табл. 1.2), что дало основание утверждать о значительном вкладе биогенной углекислоты в формирование солевого состава минеральных вод Эссентукского типа.

Таблица 1.2

Доля биогенного углекислого газа зоны гипергенеза в формировании растворенных карбонатных компонентов минеральных вод Эссентукского месторождения

№ пп	Эксплуатационная скважина	$\delta^{13}\text{C}$, ‰ VPDB	Доля биогенного CO_2 ,%	№ пп	Эксплуатационная скважина	$\delta^{13}\text{C}$, ‰ VPDB	Доля биогенного CO_2 ,%
1	Скв.418	-4,6	27	7	Скв.71	-4,8	28
2	Скв.70	-4,0	24	8	Скв.39-бис	-2,3	14
3	Скв.1-Э	-4,5	26	9	Скв.41-бис	-2,8	16
4	Скв.56	-5,7	34	10	Скв.46	-2,4	14
5	Скв.57-РЭ-бис	-3,1	18	11	Скв.49-Э	-3,6	21
6	Скв.2-Э	-4,2	25	12	Скв.1-КМВ-бис	+2,9	0

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

Он формируется путем углекислотного выщелачивания карбонатов горных пород титонско-валанжинского, верхнемелового и эльбурганского водоносных горизонтов при внедрении в них «углекислых струй [19]» потока ск-флюида CO_2 , образования угольной кислоты и водородного ионного обмена с глинистыми минералами с натриевым (морским) обменным комплексом. В результате этих процессов образуется сода – основная соль минеральных вод рассматриваемых месторождений. Ресурсной базой полиминеральных вод являются пресные инфильтрационные воды области питания водоносных горизонтов, которые рассолят засоленные солями морского генезиса горные породы титон-валанжина, верхнего мела и эльбурган по тектоническим нарушениям восходящим

потоком подземных вод. Вода движется по трещинам, а засоляется хлоридными солями из блоков диффузионным путем. В зависимости от водопроницаемости и скорости фильтрации в трещинных системах титонско-валанжинского горизонта, верхнего мела и эльбурганского формируются полиминеральные воды с различной минерализацией, например минеральные воды Ессентуки-4 и Ессентуки-17, отличающиеся друг от друга только минерализацией.

Титонско-валанжинский горизонт наиболее рассолен в пределах Кисловодского месторождения, где минеральные воды в основном безхлоридные, морской седиментационный комплекс горных растворов вымыт инфильтрационными водами, а солевой комплекс минеральных вод формируется за счет выщелачивания известняков и доломитов верхнего мела, растворения гипса-ангидрита титона. Фильтрационные свойства верхнего мела выше, чем эльбурганского и, как следствие, горные породы датско-зеландского водоносного комплекса засолены выше, чем верхнемелового, а танетский горизонт, расположенный выше эльбурганского, содержит высокоминерализованные хлоридные натриевые иодо-бромные минеральные воды, препятствует рассолению эксплуатационных горизонтов инфильтрационным потоком «сверху-вниз». Отсутствие инфильтрационного питания эльбурганского водоносного горизонта подтверждается бессолевым обликом минеральных вод, содержащихся в нем. Сульфаты в химическом составе минеральных вод образуются путем окисления аморфных сульфидов железа мергелей лишь в зоне гипергенеза на контакте четвертичного и эльбурганского водоносного горизонта. Примером этого могут служить серно-щелочные минеральные воды Гаазо-Пономаревского источника и источника №20 (Ессентуки-20) в Лечебном парке г. Ессентуки, которые из-за бактериологического загрязнения в настоящее время не эксплуатируются.

Процесс формирования содовых вод протекает наиболее продуктивно при углекислотном химическом выветривании глинистых известняков и мергелей, содержащих глины с морским (натриевым) обменным комплексом. В них реакции растворения карбонатов и ионного обмена происходят одновременно. Выше перечисленные процессы протекают в горных породах всего геологического разреза Ессентукского месторождения минеральных вод, необходимым и достаточным фактором которого является постоянный высокотемпературный поток ск-флюидов углекислого газа и воды из кристаллического фундамента и биогенной углекислоты, обеспечивающий постоянство качества углекислых минеральных вод.

Таким образом, процессы формирования химического состава минеральных вод Ессентукского месторождения обусловлены взаимодействием растворенной в воде

углекислоты с вмещающими терригенными и карбонатными горными породами эльбурганского, верхнего мела, апт-альба, титон-валанжина с образованием соды, растворением гипса, ангидрита титона, органическими веществами нефтяного ряда при восстановлении сульфатов до сульфидов, гидросульфидов (возможно, меркаптанов), обменом с солевым комплексом с седиментационными водами морского генезиса диффузионно-конвективным путем.

Формирование минеральных вод типа Эссентуки-17 и Эссентуки-4 эльбурганского и верхнемелового водоносных горизонтов происходит в результате перетока пресных сульфатсодержащих подземных вод аптско-нижеальбского водоносного горизонта, инфильтрационного потока из области питания верхнемелового водоносного горизонта, насыщении геологического разреза углекислым газом мантийного и биогенного происхождения при восстановлении серы сульфатов до сульфидов, рассолении горных пород содержащими морской метаморфизованный (безсульфатный) хлоридно-гидрокарбонатный тип засоления горными растворами (поровыми водами). Соотношение потоков морских солей (гидрокарбонаты, хлориды, бромиды, йодиды, бораты), солей углекислотного выщелачивания и последующего ионного обмена на глинистых минералах (NaHCO_3 , Na_2CO_3), пресных вод в эльбурганском и верхнемеловом водоносных горизонтах, определяют различия в минерализации минеральных вод типа Эссентуки-17 и Эссентуки-4. Минеральные воды типа Эссентуки-17 и Эссентуки-4, отличаются лишь величиной минерализации при постоянном соотношении главных анионов и катионов химического состава минеральных вод, т.е. первые более концентрированные, чем вторые.

В связи с большой мощностью, неоднородностью литологического состава, неравномерным распределением тектонической трещиноватости в плане и разрезе верхнемелового и эльбурганского горизонтов, их хорошей гидравлической связью, в них выделяются относительно изолированные блоки горных пород содержащие минеральные воды различной минерализации (Эссентуки-17 и Эссентуки-4). Это связано с интенсивностью и неравномерностью водообмена в горизонтах и как следствие, процессов конвективно-диффузионного рассоления верхнемел-эльбурганской толщи.

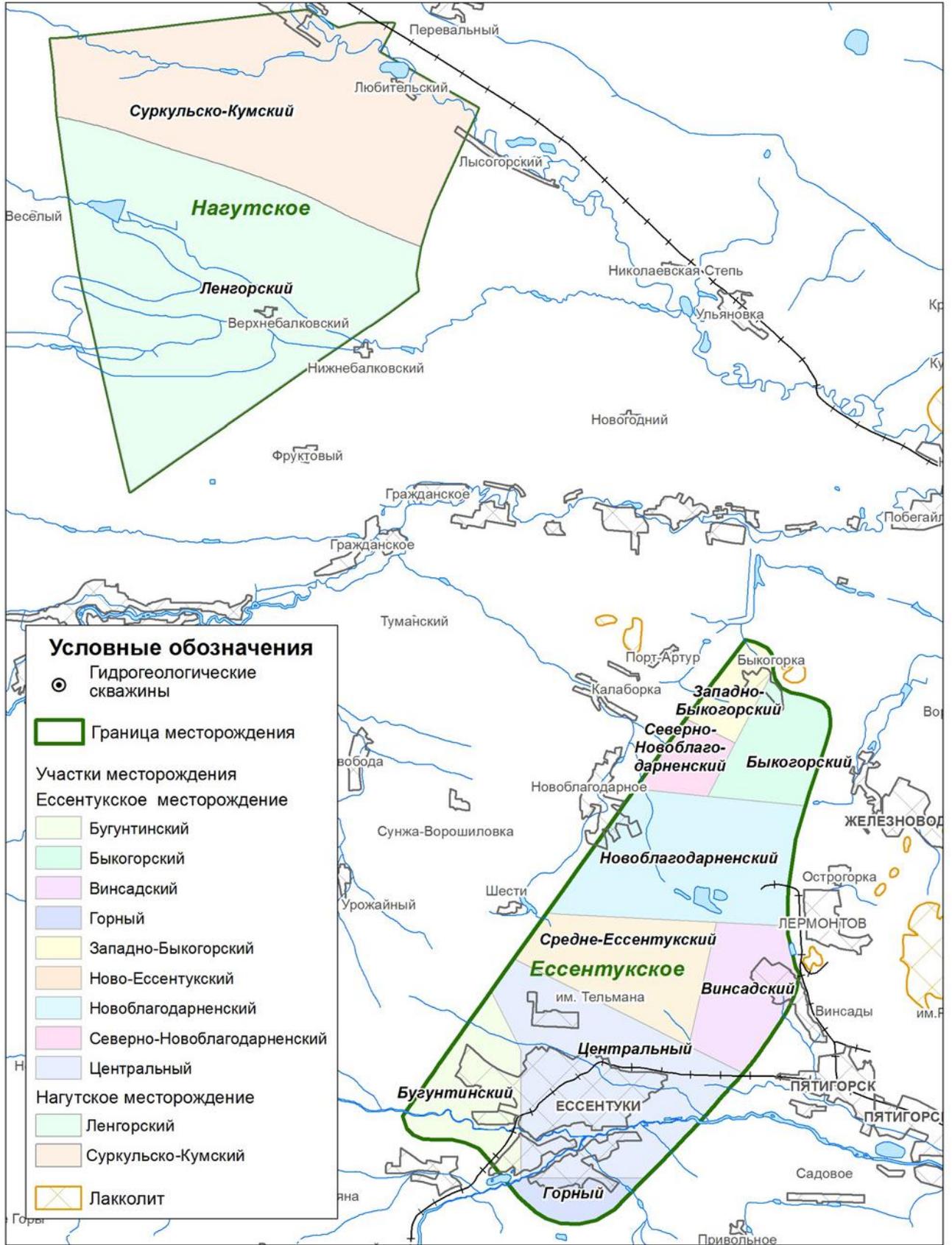
Отметим, что минералогический состав водовмещающих горных пород, прежде всего карбонаты кальция и магния, глины с натриевым обменным комплексом, обеспечивает минеральные воды водоносного горизонта содой (NaHCO_3), как продукта углекислотного выщелачивания (нейтрализации угольной кислоты) карбонатов и глин. Растворимый в воде солевой морской комплекс, в основном хлориды натрия, поровых вод горных пород водоносных комплексов относительно породообразующих карбонатов кальция, магния и глин, является наименее устойчивым ресурсом в долгосрочном

прогнозе (тысячи лет) качества, его ресурсы ограничены. Вследствие промыва водоносного горизонта метиогенными водами из области питания, при постоянной интенсивности процессов углекислотного выщелачивания породообразующих карбонатов, концентрация хлоридов в поровых водах падает. В долгосрочной перспективе (тысячи лет при существующем солезапасе) она может упасть настолько, что поменяется тип минеральной воды. Минеральные воды типа «Ессентуки – 17» перейдут в разряд типа «Ессентуки – 4», а типа «Ессентуки – 4» станут более гидрокарбонатными (по соотношению анионов) и будут приближаться по химическому составу к минеральной воде типа «Боржоми». Доказательством этого служит изменение химического состава минеральной воды эксплуатационной скважины 57-рэ-бис. В период опытно-эксплуатационного выпуска 1984-1986 г.г. минеральная вода, выводимая скважиной, была типичной «Ессентуки-4», с минерализацией 9.3-9.4 г/дм³ и соотношением $\text{HCO}_3^- / \text{Cl}^-$ - 60/40 экв. %; в период опытно-эксплуатационного выпуска 2008-2009 г.г., минерализация минеральной воды составляла 8.1-8.5 г/дм³, при этом изменилось соотношение $\text{HCO}_3^- / \text{Cl}^-$ до 66/34 экв. %, т.е. минеральная вода стала более гидрокарбонатной. Также можно отметить наблюдательную скважину 58-рэ, в воде которой при минерализации ~5 г/дм³ доля гидрокарбонатов составляет 77-85 %-экв (Тип Боржомский).

Рассматривая субмеридиональный гидрохимический профиль скважин (скв. 70 – скв. 1-э, 2-э – скв. 46 – скв. 49-э – скв. 71) верхнемелового водоносного горизонта (рис. 4), можно констатировать, что рассоление водовмещающих горных пород происходит из области питания (скв. 70, пресные воды), через переходную зону (скв. 1-э, 2-э, «Ессентуки-1»), зону транзита (скв. 45, 1КМВ-бис, «Ессентуки - 4») к области затрудненного водообмена (наименьшего рассоления) (скв. 48, скв. 46, «Ессентуки – 17»). Встречный, с севера на юг, рассоляющий переток пресных вод аптско – нижнеальбского водоносного горизонта происходит вокруг купольной структуры горы Бык, где горные породы рассолены и формируются минеральные воды типа «Ессентуки – 4» (скв. 71, скв. 52, скв. 49-э) и заканчивается той же зоной, наименее распресненной, минеральных вод типа «Ессентуки – 17» (скв. 48, скв. 46).

1.3 Особенности формирования термогазохимического состава полиминеральных углекислых минеральных вод Нагутского месторождения

. Нагутское месторождение углекислых минеральных вод (рис. 12) представляет собой единую гидродинамическую систему, условия формирования состава минеральных вод в различных его частях существенно различаются. Потоки субкритической воды гидрокарбонатного натриевого состава и ск-флюидов CO_2 из кристаллического



Масштаб 1:200 000

Рис.1.12. Границы участков Ессентукского и Нагутского месторождений

фундамента, через юрские эвапоритовые отложения опреснили снизу-вверх гидрогеологический разрез до эльбурганского водоносного горизонта и сформировали в нем минеральные воды типа Боржоми, Ессентуки-4 и Ессентуки-17 (рис.7, 8) [2,4,6].

Нагутский гидрогеологический район или Нагутский гидроинжекционный мегаузел охватывает площадь около 500 км². Это неравномерно изученная площадь характеризуется крайне сложными геолого-гидрогеологическими условиями, основные специфические особенности которых заключаются в следующем:

- сложность структурно-тектонической обстановки;
- наличие большого количества экранирующих и проводящих тектонических нарушений в протерозойско-палеозойском фундаменте и осадочном мезокайнозойском чехле, играющих определяющую роль в условиях формирования и распространения разных типов углекислых минеральных вод;
- наличие большого остаточного солевого комплекса в осадочных породах верхнемелового и эльбурганского водоносных комплексов, неравномерно засоленных, что приводит к пестроте химического состава подземных вод и образованию локальных зон углекислых хлоридно-гидрокарбонатных вод различной минерализации;
- неравномерное распространение углекислых минеральных вод различного газохимического состава, площадь распространения которых уменьшается от нижнемелового к датско-зеландскому водоносному комплексу; причем в верхнемеловом (рис 13, 14) и датско-зеландском водоносных комплексах они распространены в виде отдельных гидроинжекционных куполов различного размера;
- наличие мощных субвертикальных восходящих потоков газоводного флюида, играющего определяющую роль в формировании минеральных вод Нагутского месторождения;
- латеральный поток в верхнемеловом и датско-зеландском (эльбурганском) водоносных комплексах не прослеживается.

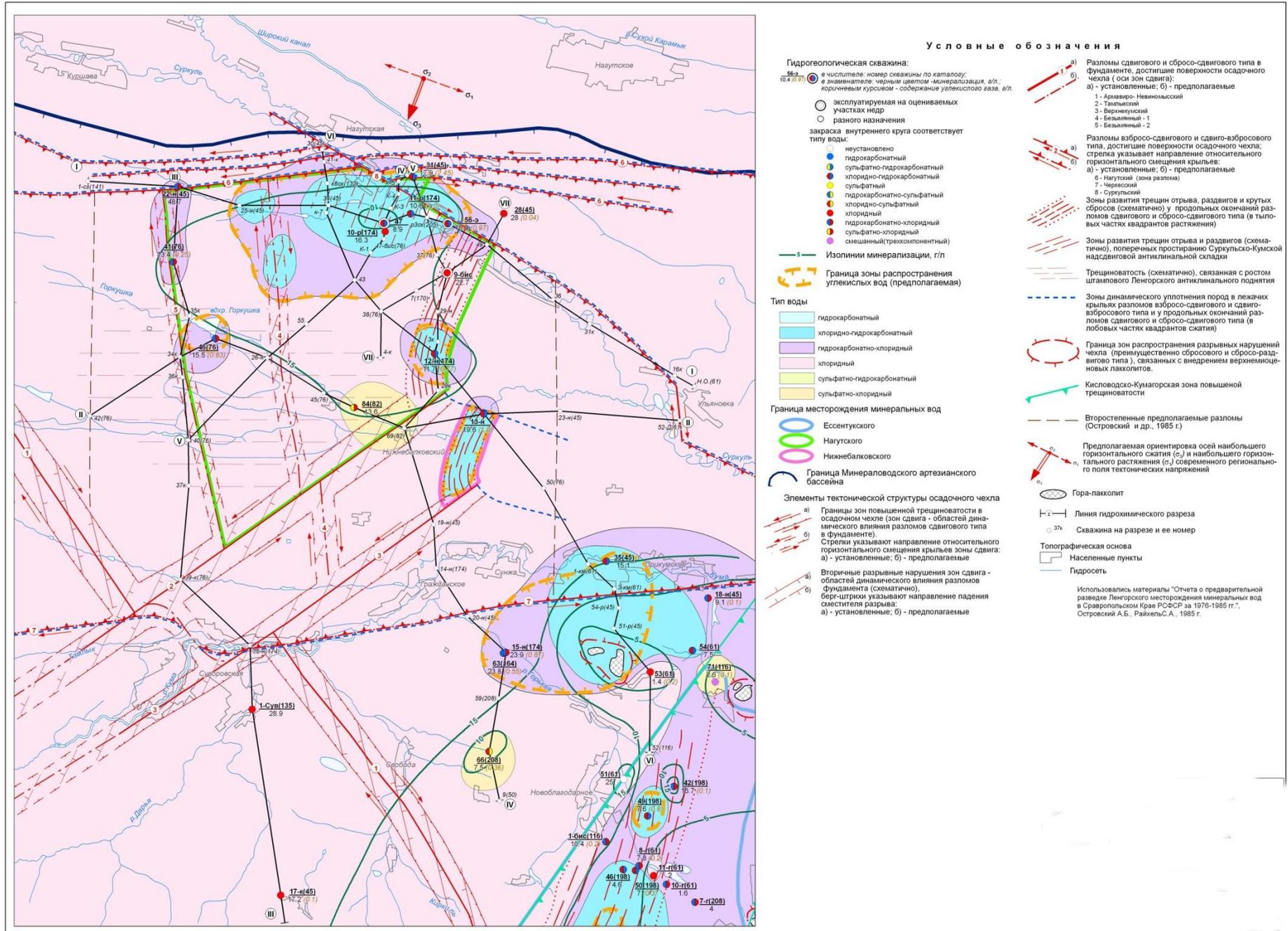


Рис. 1.13. Гидрогеохимическая карта-схема датско-зеландского (эльбурганского) водоносного комплекса

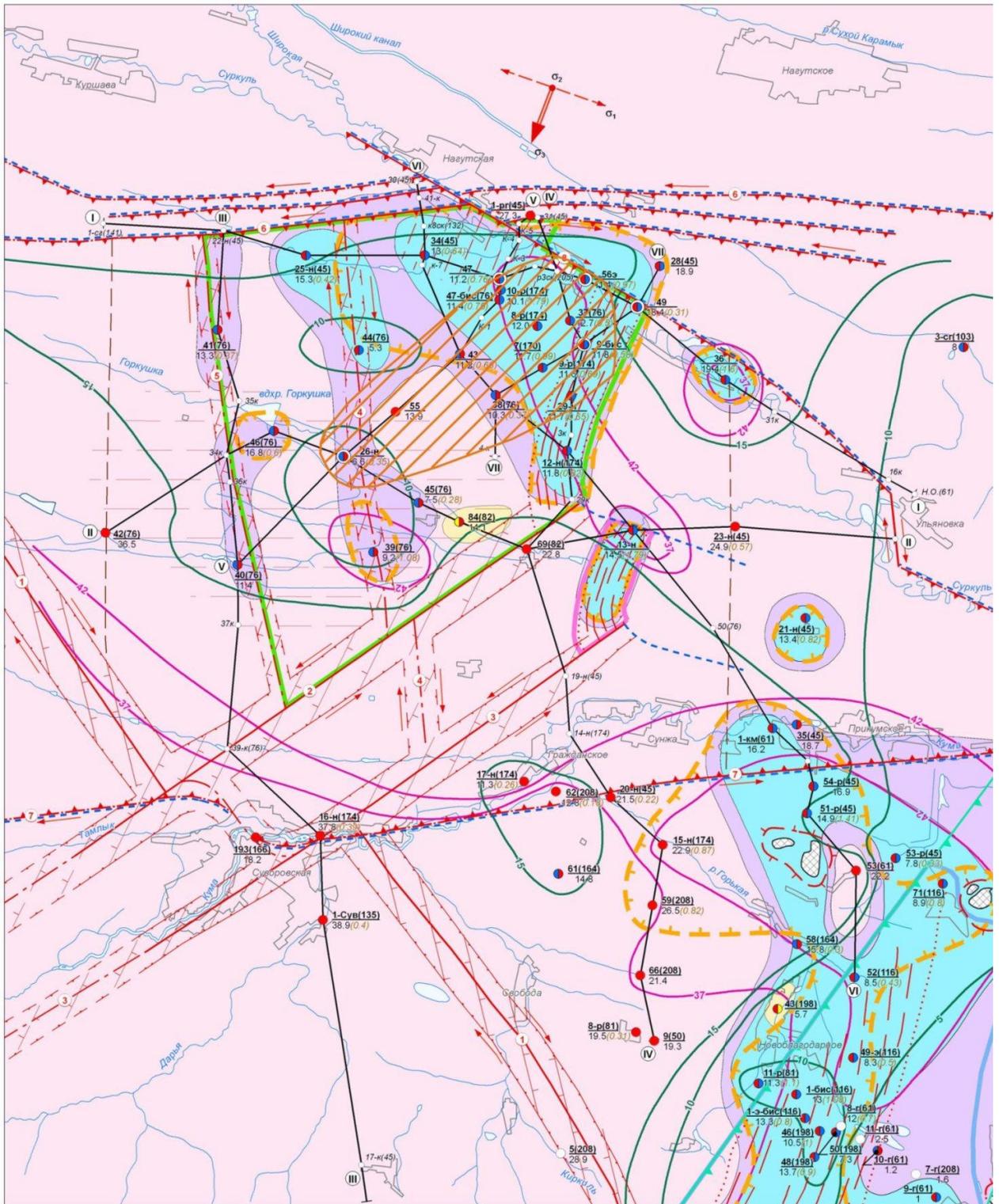


Рис. 1.14. Гидрогеохимическая карта-схема верхнемелового водоносного комплекса

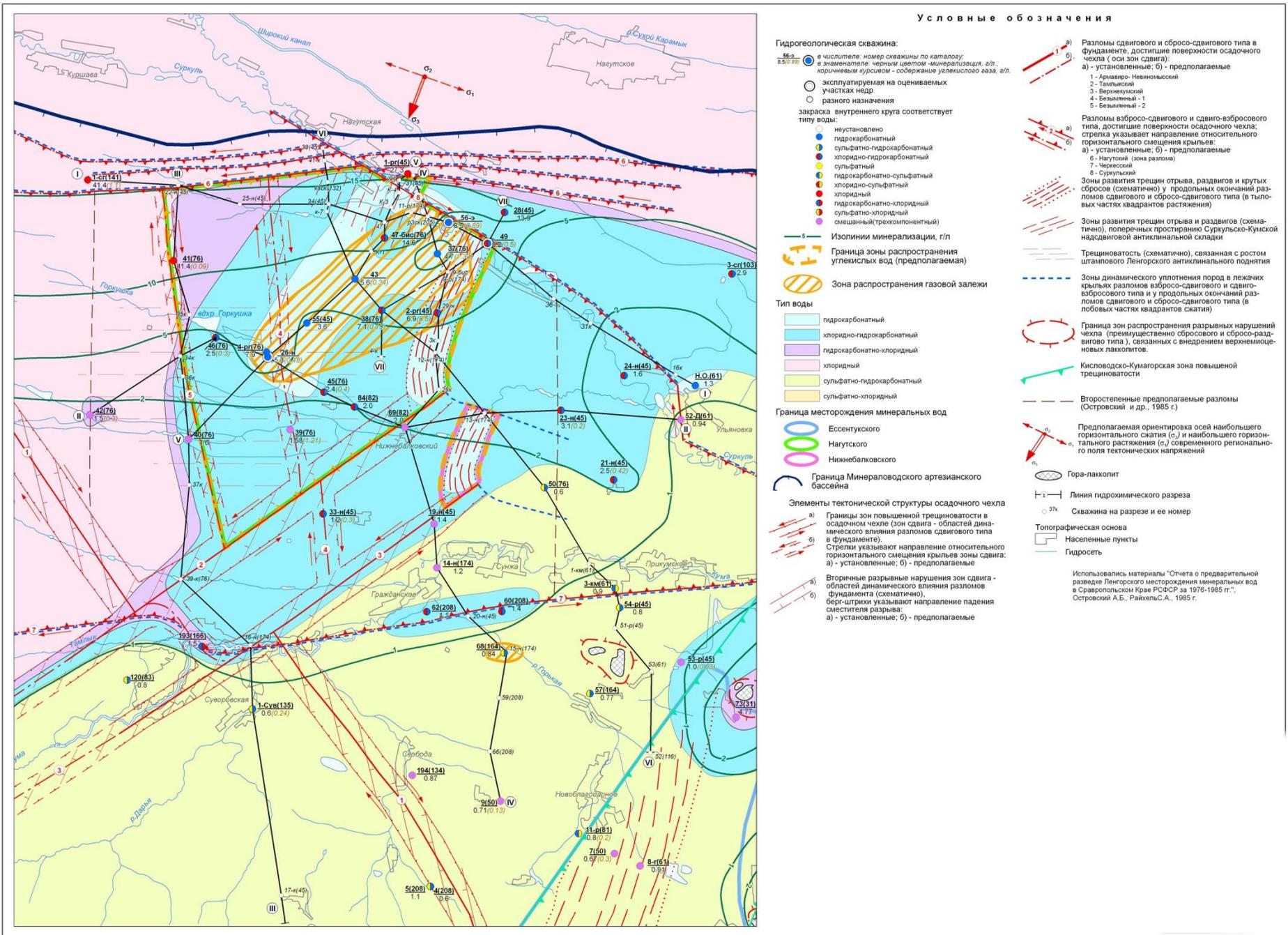


Рис.1.15 Гидрогеохимическая карта схема нижнемелового водоносного комплекса

Условные обозначения

Гидрогеологическая скважина:

9-бис
11.8(0.58)

в числителе: номер скважины по каталогу;
в знаменателе: черным цветом - минерализация, г/л;
коричневым курсивом - содержание углекислого газа, г/л.

- эксплуатируемая на оцениваемых участках недр
- разного назначения

закраска внутреннего круга соответствует типу воды:

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

5 — Изолинии минерализации, г/л

Граница зоны распространения углекислых вод (предполагаемая)

Тип воды

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

Граница месторождения минеральных вод

- Эссентукского
- Нагутского
- Нижнебалковского

Граница Минераловодского артезианского бассейна

Элементы тектонической структуры осадочного чехла

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

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

зона распространения углекислой газовой залежи апт-альба

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

- 1 - Армави́ро-Невиномы́сский
- 2 - Тамльжский
- 3 - Верхнеку́мский
- 4 - Безымя́нный - 1
- 5 - Безымя́нный - 2

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

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

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

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

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

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

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

Кисловодско-Кумагорская зона повышенной трещиноватости

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

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

Гора-лакколит

Линия гидрохимического разреза

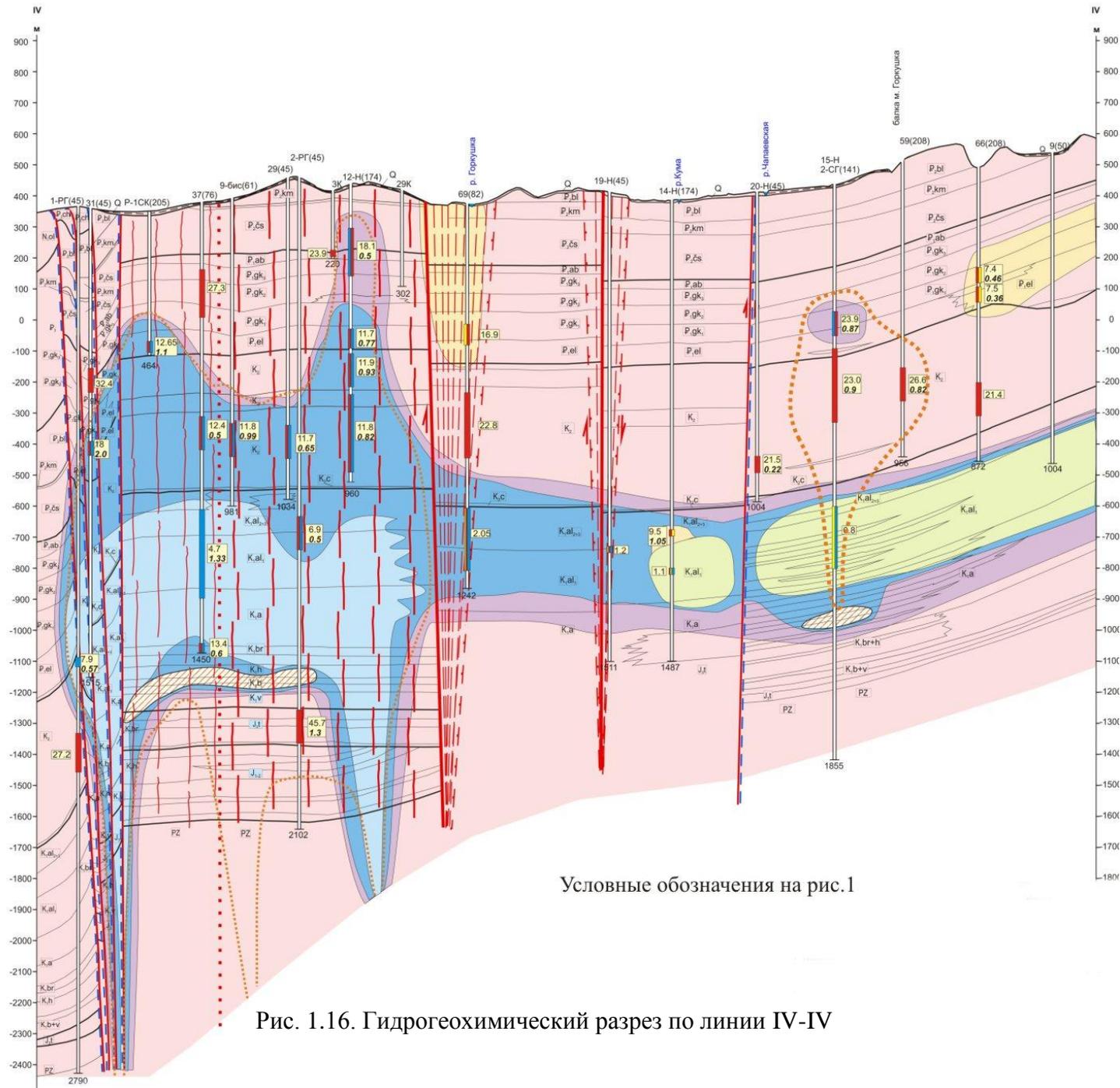
37к Скважина на разрезе и ее номер

Топографическая основа

Населенные пункты

Гидросеть

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



Условные обозначения на рис.1

Рис. 1.16. Гидрогеохимический разрез по линии IV-IV

Формирование уникальных по химическому составу термальных углекислых полиминеральных вод Нагутского месторождения происходит за счет сочетания и наложения целого ряда природных и геоструктурных факторов:

1. Положение месторождения на северной оконечности Кавминводского (Минераловодского) тектонического выступа кристаллического фундамента, ограниченного Нагутским разломом, играющим роль гидрогеологического экрана (барража) латеральному потоку пресных подземных вод нижнемелового водоносного горизонта из области питания в горном обрамлении и проводника субвертикального потока ск-флюидов H_2O и CO_2 из палеозой-протерозойского фундамента по опережающим разлом разрывным нарушениям.

2. Питание и гидрохимическая зональность подземных вод, выраженная в неравномерном опреснении геологического разреза «снизу-вверх» трех водоносных горизонтов:

- юрский водоносный горизонт, содержит высокоминерализованные, углекислые, хлоридные натриевые минеральные воды (рассолы с минерализацией 60г/л (скв.4-РГ(76) и 41г/л (скв.2-РГ(45)) и высокой концентрацией соды ($NaHCO_3$) до 12.4 г/л, как результат нейтрализации кислых газов (HCl , CO_2 , SO_2 , H_2S) из магматического очага водовмещающими карбонатами. Горизонт опресняется потоком пресной сверхкритической ($T > 374^\circ C$) и субкритической ($T < 374^\circ C$) воды гидрокарбонатного натриевого химического состава из кристаллического фундамента как продукта углекислотного выщелачивания метаморфических и интрузивных водовмещающих горных пород. Гидрокарбонатная натриевая субкритическая вода по мере фильтрации по зонам разрывных нарушений через юрские отложения диффузионным путем обогащается солями морского генезиса, в основном хлоридами;

- аптско-нижнеальбский водоносный горизонт нижнего мела наиболее опреснен, он получает питание за счет латерального потока пресных подземных вод из горного обрамления, а также разгрузки по разломам потока ск-флюидов CO_2 и H_2O из кристаллического фундамента (магматического очага). Водоносный горизонт содержит маломинерализованные высокотермальные углекислые гидрокарбонатные натриевые воды типа «Дилижанский», хлоридно-гидрокарбонатные натриевые минеральные воды типа «Рычал-су». В ядрах гидрогазоинжекционных куполов развитых по разломам в водоносном горизонте содержатся мало- и среднеминерализованные термальные и высокотермальные углекислые гидрокарбонатные натриевые минеральные воды типа «Боржоми», а также среднеминерализованные высокотермальные углекислые хлоридно-гидрокарбонатные натриевые минеральные воды типа Эссентуки-4;

- верхнемеловой – опресняется только за счет перетока слабо- и маломинерализованных вод нижнемелового водоносного горизонта, содержит среднеминерализованные, углекислые, термальные и высокотермальные хлоридно-гидрокарбонатные натриевые минеральные воды типа Эссентуки-4 в ядрах гидроинжекционных куполов и высокоминерализованные, углекислые, термальные и высокотермальные хлоридно-гидрокарбонатные натриевые минеральные воды типа Эссентуки-17 и более высокой минерализации (более 14г/л) на периферии гидроинжекционных куполов;

- датско-зеландский (эльбурганский) - наименее рассолен, опресняется за счет субвертикального перетока термальных и высокотермальных, углекислых средне и высокоминерализованных вод верхнего мела, содержит среднеминерализованные, углекислые, термальные хлоридно-гидрокарбонатные натриевые минеральные воды типа Эссентуки-4 в ядрах гидро-газо-инжекционных куполов и высокоминерализованные, углекислые, термальные хлоридно-гидрокарбонатные натриевые минеральные воды типа Эссентуки-17 и более высокой минерализации (более 14г/л) на периферии гидро-газо-инжекционных куполов.

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

- терригенно-карбонатный (мергели, известняки, глины) литологический состав геологического разреза с трещинно-жильным типом коллектора датско-зеландского (эльбурганского) и верхнемелового водоносных горизонтов с морским типом засоления, нахождение серы в горных породах в виде нерастворимых в воде сульфидов, в основном, железа в виде черного гидротроилита, иногда марказита, обеспечивает минеральной составляющей солевой комплекс минеральных вод типа Эссентуки-4, Эссентуки-17, уникальность их термо-газо-химического состава.

- **терригенный** (песчаники, алевролиты, аргиллиты с карбонатным цементом) относительно химически инертный литологический состав геологического разреза с порово-пластовым типом коллектора аптско-нижнеальбского водоносного горизонта обеспечивает ресурсами солевой комплекс маломинерализованных хлоридно-гидрокарбонатных минеральных вод на Нагутском месторождении. Он формируется за счет углекислотного выщелачивания карбонатов и алюмосиликатов песчаников при одновременном протекании ионно-обменных реакций с глинистыми минералами (натриевый обменный комплекс), цемента песчаников, аргиллитов, алевролитов. При углекислотном выщелачивании карбонатов цемента при одновременно протекающих

процессах ионного обмена формируются гидрокарбонатные (хлоридно-гидрокарбонатные) натриевые воды типов "Дилижан" (скв. 55), "Рычал-су" (скв. 29, 44) и "Арзни" (скв. 39) и Боржоми (скв. 26-н, 56, 43).

- **терригенно-карбонатный** литологический состав геологического разреза с трещинно-жильным типом коллектора юрского водоносного горизонта с морским типом засоления и эвапоритов обеспечивает ресурсами солевой комплекс минеральных вод юрского водоносного горизонта. Он формируется за счет диффузионного переноса водорастворимого морского комплекса водовмещающих горных пород в сочетании с процессами углекислотного выщелачивания карбонатов и алюмосиликатов (песчаники) при одновременном протекании ионно-обменных реакций с глинистыми минералами (натриевый обменный комплекс) мергелей и известняков, растворения эвапоритов в зонах тектонических нарушений.

4. Наличие магматического очага.

Проявление «молодого» неоген-четвертичного интрузивного магматизма в пределах Минераловодского интрузивно-купольного поднятия, наличие магматического очага с магмой жидко-пластичного состояния определило аномальное температурное (до 140-190 мВ/м²) и газовое поле юрского и нижнемелового водоносных горизонтов и вышележащих водоносных горизонтов в пределах месторождения за счет проявления гидротерм по разрывным нарушениям из кристаллического фундамента и потока по ним ск-флюидов H₂O и CO₂.

5. Наличие субвертикального термального потока ск-флюидов CO₂ и H₂O из кристаллического фундамента через титонско-валанжинский водоносный горизонт по разрывным нарушениям, распадающихся до углекислого газа и жидкой кислой субкритической (полярный растворитель) воды при переходе через критические точки, обеспечивают содовый (NaHCO₃) и углекислый природно газированный облик минеральных вод. Сверхкритические H₂O и CO₂, имеют магматическое термометаморфическое происхождение

6. Значительный вклад биогенной углекислоты, образующейся в аптско-нижнеальбском и эльбурганском водоносных горизонтах при анаэробной биодегградации углеводородов (метаногенез) и сульфатредукции в формировании газохимического состава минеральных вод датско-зеландского (эльбурганского) и нижнемелового водоносных горизонтов

Формирование химического состава углекислых гидрокарбонатных, хлоридно-гидрокарбонатных, малосульфатных минеральных вод типа Боржоми и Эссентуки-4 и Эссентуки-17 - это совокупность рассмотренных выше термогазогеохимических факторов,

приводящая к формированию химического состава полиминеральных вод двух водоносных горизонтов Нагутского месторождения.

1.3.1 Физико-химическая модель формирования термогазохимического состава минеральных вод

Для Нагутского месторождения углекислых минеральных вод, в развитие идей Островского А.Б.; Боровского Л.В., в гидрогеологическом разрезе (снизу-вверх) выделяются следующие гидродинамические зоны (рис 9):

I. Зона трещинно-жильного потока ск- флюидов CO_2 и H_2O , кислых газов (HCl , H_2S), пресной субкритической H_2O в доюрском фундаменте, выделяется условно, рассматривается по аналогии с Исландской скважиной IDDP-1, впервые в мировой практике вскрывшей магматический очаг с лавой реолитового состава и связанную с ним сверхкритическую воду с расходом на устье скважины около 30 кг/сек перегретого пара [29, 30]. Трещинно-жильные каналы субвертикальной миграции сверхкритических флюидов CO_2 и H_2O и субкритической H_2O , связаны с Нагутским разломом (рис 13,14,15,16) и смежными с ними зонами тектонической трещиноватости. Ни одной из дошедших до доюрского кристаллического фундамента скважин они не вскрыты.

II. Зона инъекции и субвертикального подпора сверхкритических флюидов CO_2 и H_2O и минерализованной гидрокарбонатной (хлоридно-гидрокарбонатной) субкритической H_2O в юрских отложениях. Основным гидродинамическим механизмом этой зоны (рис. 16) является инъекция в них сверхкритических флюидов CO_2 и кислой пресной субкритической H_2O , рассоление (обогащение NaCl) по зонам разломов юрских эвапоритов и нейтрализация кислоты карбонатами, ионный обмен (обогащение NaHCO_3).

III. Зона (аномальные пластовые давления - АВПД) залежи сверхкритических флюидов CO_2 в меловых песчаниках и гравелитах низов апта – верхов баррема. Эта зона связана с трещинно-пластовыми емкостями, располагающимися в термодинамической зоне устойчивости и накопления ск-флюидов CO_2 в самостоятельной фазе (рис 10). Аномально высокие устьевые давления (АВПД) в этой зоне связаны с разницей мольных объемов ск-флюидов CO_2 и газообразного спонтанного CO_2 при вскрытии залежи скважинами. За счет саморегулирования этой сложной ск-флюидной гидродинамической системы здесь, поддерживается квазистационарный баланс между поступлениями ск-флюидов CO_2 из гидродинамической зоны II и субвертикальным их миграцией, в зону IV. При этом восходящая разгрузка углекислого ск-флюида по различным трещинным системам может происходить с разной интенсивностью, как в естественных, так и в нарушенных опытных гидрогеологическими работами и эксплуатацией условиях. Кроме

того, по некоторым трещинным системам одновременно с восходящей разгрузкой углекислотного ск-флюида происходит субгоризонтальный прорыв (гидрогазорасчленение пласта) двух несмешивающихся жидкостей (жидкая вода и ск-флюид CO_2) в газовую залежь пополняя её запасы. Зона залежи сверхкритических флюидов CO_2 является буферной емкостью (ресивером) поступления углекислого газа в выше лежащие водоносные горизонты. В пределах Нагутского поднятия зона вскрыта шестью скважинами, по которым притоки газа изменялись от 100-500 $\text{дм}^3/\text{с}$ (скв. 37, 38, 47-бис) до более 1500 $\text{дм}^3/\text{с}$ (скв. 2-РГ, 4-РГ) при минимальных дебитах воды. Напоры газа на устье скважин из этих слоев превышали 100-150 атм и более, до давления выброса бурового снаряда из скважины вследствие аварийного облегчения ствола скважины углекислым газом при его адиабатическом расширении. Восстановить полное устьевое давление не удалось из-за угрозы разрыва обсадных колонн и устьевой арматуры скважин, что позволило выделить здесь зоны АВПД (аномально высоких пластовых давлений), связанных с расширением вследствие перехода через критическую точку углекислого газа в стволе скважин. При выпусках водо-газовой смеси из скважины №37 на Нагутском месторождении и скважины №137 на Эссентукском месторождении наблюдалось выпадение снега при температуре водо-газовой смеси -0.2°C при пластовой температуре $+55^\circ\text{C}$, что указывает на очень сильное адиабатическое охлаждение водо-газовой смеси в стволе скважины при переходе ск-флюида CO_2 в спонтанный газ в следствие изменения мольных объемов.

IV. Зона формирования, транзита субвертикальных и субгоризонтальной инжекции (гидроразрыва) термогазлифтных потоков охватывает интервал разреза в пределах гидрогеологического комплекса апт-альбских отложений, по которым, как указывалось, выражена четкая региональная депрессия напоров. В указанной зоне отмечается огромное разнообразие водногазового баланса восходящих термогазлифтных потоков: от почти "чистых" газовых струй ск-флюидов CO_2 , до относительно слабогазонасыщенных потоков термальных вод. Здесь, наряду с преобладающим транзитом подземных вод и газов по системам тектонических трещин, проницаемых до палеоцен-эоцена и выше, одновременно происходит субвертикальная и субгоризонтальная инжекция углекислого флюида и воды проникающих из-под пластовой залежи подземных вод в апт-альбский гидрогеологический комплекс, по трещинным системам, затухающим в верхне-среднеальбской части гидродинамического разреза. Инжекция сверхкритических флюидов CO_2 и кислой пресной субкритической H_2O по зонам разрывных нарушений происходит не постоянно, а ритмами (типа гейзер) по мере возрастания давления до давления превышающего давление гидроразрыва пласта.

V. Зона субпластовой инъекции сверхкритических флюидов CO₂ и слабоминерализованной H₂O в пределах Нагутского поднятия (Нагутского мегакупола) охватывает разрез верхнемелового и эльбурганского гидрогеологических комплексов. Интенсивность инъекционного процесса в пределах разных частей (слившихся инъекционных куполов) весьма различна, что определяет разнородность его по основным гидродинамическим параметрам. Так, вне зоны Нагутского поднятия кровля инъекционных куполов обычно локализуется уже в нижнепалеоценовом гидрогеологическом комплексе, а их пьезометрические амплитуды существенно ниже, чем на севере и востоке мегакупола (рис №13,14,16). В описанной зоне, наряду с частичной субпластовой инъекцией сверхкритических флюидов CO₂ и слабоминерализованной H₂O поступающих из альб-аптского гидрогеологического комплекса, определенный его объем транзитно трансформируется по трещинным системам в вышележащую гидродинамическую зону, достигая земной поверхности.

VI. Зона трещинно-жильной разгрузки естественных ресурсов Нагутского мегакупола имеет сложную структуру и в вертикальном разрезе может быть подразделена на две подзоны. Подзона трещинных, трещинно-жильных потоков в пределах гидрогеологических комплексов эоцен-нижнемиоценовых отложений. Подзона скрытой площадной разгрузки подземных вод инъекционных куполов в плиоцен-четвертичных отложениях и в зоне экзогенной трещиноватости эоцен-нижнемиоценовых пород.

Углекислые минеральные воды Нагутского месторождения, ограниченного с севера Нагутским разломом (рис 13,14,15,16) отличаются большим разнообразием гидрохимических типов. Для гидрогеологического разреза верхнемелового и эльбурганского водоносных горизонтов, кроме альб-аптского комплекса, "законтурными" для углекислых минеральных вод являются древнеморские хлоридные натриевые воды двух генетических типов: седиментационные воды бассейна нормальной солености с диапазоном минерализации от 15 г/дм³ до 35-40 г/дм³, преимущественно развитые с юга и востока месторождения (рис № 13,14), а также седиментогенные рассолы эвапоритового (лагунно-морские отложения) морского бассейна, окаймляющие месторождение с севера и запада в диапазоне гидрогеологического разреза от нижнемеловых до объединенных нижнесреднеюрских гидрогеологических комплексов. Лишь по альб-аптскому комплексу с востока, юга и юго-запада углекислые подземные воды ограничены преимущественно пресными, реже маломинерализованными водами сульфатно-гидрокарбонатного и хлоридно-сульфатно-гидрокарбонатного натриевого составов (рис №15). Нагутское поднятие характеризуется крайне сложной пространственной газогидрохимической зональностью, в которой проявляются следующие достаточно четко выраженные

закономерности. В пределах нижней части мезо-кайнозойского разреза (гидрогеологические комплексы ниже-среднеюрских, титон-валанжинских и готерив-барремских отложений) в сводовых частях субширотных антиклиналей и в зонах преимущественно субмеридианальных разломов Нагутского поднятия во II и III гидродинамических зонах развиты перенасыщенные углекислым газом (до 5-15 г/дм³ и более) хлоридные натриевые рассолы с минерализацией 47-63 г/дм³, содержащие до 10-12 г/дм³ гидрокарбонат-иона, концентрацией йода и брома 25 и 57 мг/дм³, соответственно (скв. 2-рг, 4-рг). Рост минерализации этих рассолов происходит, в северном и западном направлениях, а также вниз по разрезу к поверхности палеозоя. Углекислые хлоридные натриевые рассолы обогащены йодом (13-32 мг/дм³), бромом (93-118 мг/дм³) и относятся к категории бальнеологических вод. Верхней границей гидрохимической зоны "щелочных" рассолов является газовая залежь ск-флюидов CO₂ и связанная с последней зона АВПД. В зонах разрывных нарушений фундамента происходит инжекция (рис №16) хлоридно-гидрокарбонатной натриевой минерализованной (до 17 г/л (скв. 47-бис)) субкритической воды и ск-флюидов CO₂, которая засоляется юрскими рассолами, в основном диффузионным путем в среде с двойной емкостью (поры, трещины). Не исключаются из рассмотрения и внутрипластовые субгоризонтальные инжекции по типу гидроразрыва. По мнению Л.В. Боровского, Нагутский инжекционный мегакупол структура типа-гейзер, которая находится в стадии формирования, он «надувается» сбрасывая избыточное давление (выше давления гидроразрыва) как в вертикальном, так и субгоризонтальном направлениях. В пределах гидрогеологических комплексов нижнемеловых апт-альбских отложений (IV гидродинамическая зона Нагутского мегакупола) газогидрохимическая обстановка резко изменяется, приобретая типичные черты "купольной" пространственной зональности, которая "организуется" вокруг очагов инжекции углекислого ск-флюида из «газовой залежи». Наиболее мощные очаги газовой инжекции, которые установлены в сводовых частях Нагутского тектонического поднятия, в альб-аптских отложениях сопровождаются купольными зонами гидрокарбонатных натриевых "содовых" вод с минерализацией от 3.5 до 12 г/дм³ с содержанием хлоридов от 9 до 18 мг-экв.%. При этом первые два очага инжекции (Ленгорская антиклиналь) характеризуются минерализацией от 3.5 до 6 г/дм³ (воды типов "Дилижан" и "Боржом" (Нагутская - 26), а третий очаг (Суркульско-Кумская антиклиналь на границе с Нагутским разломом) – минерализацией 7.5-12 г/дм³ (Нагутская – 56). Кроме указанных выше, не исключены подобные же очаги газовой разгрузки и к востоку от Нагутского месторождения, где располагается широкое поле гидрокарбонатных натриевых вод с минерализацией 2-5 г/дм³ типа "Дилижан" (рис 15). Многочисленные очаги разгрузки

субкритической гидрокарбонатной (хлоридно-гидрокарбонатной) натриевой воды и ск-флюида CO_2 из юрских отложений контролируют в альб-аптском комплексе обширное поле хлоридно-гидрокарбонатных натриевых вод с широким диапазоном минерализации от $1.5\text{--}2 \text{ г/дм}^3$ до 17.6 г/дм^3 , закономерно возрастающей к северной и северо-западной границами мегакупола в районе Нагутского разлома, как бы окаймляя зону "содовых" вод, и характеризуя интенсивность (рис №15) питания из кристаллического фундамента. Интенсивность перетока (питания) в альб-аптский гидрогеологический комплекс из кристаллического фундамента минерализованных (до 17 г/л) субкритических вод через юрские эвапориты отражена на гидрогеохимической карте в виде субширотных изомер от 2 г/л на юге Нагутского гидрогеологического района до 15 г/л на севере (скв. 47-бис, 56). В среднем для Нагутского района питание «снизу» апт-альба по формуле смешения оценивается 50% , достигая 100% на севере в зоне, прилегающей с юга к Нагутскому разлому. В пределах поля хлоридно-гидрокарбонатных натриевых вод в альб-апте с юга на север последовательно сменяются зоны развития минеральных лечебно-столовых вод типа "Лазаревская", "Рычал-су", "Ессентуки-4", лечебного типа "Ессентуки-17", в соответствии с изолиниями минерализации (рис №15). Поле хлоридно-гидрокарбонатных натриевых вод альб-апта с севера окаймляется относительно узкой зоной гидрокарбонатно-хлоридных вод, переходящей, в свою очередь, в хлоридно-натриевую зону, с юга оно ограничено зоной слабоминерализованных минеральных безуглекислых вод смешанного анионного химического состава, являющейся переходной зоной от сульфатно-гидрокарбонатных в хлоридно-гидрокарбонатные воды. В V–VI гидродинамических зонах Нагутского мегакупола в вышележащих верхнемеловом, ниже- и верхнепалеоценовых и эоценовом гидрогеологических комплексах наблюдаются куполовидные структуры в виде сложной системы куполовидных гидрохимических границ и соотнесенных с ними пространственных изгибов поверхностей равных минерализаций подземных вод, достигающих поверхности земли (рис №16). Наибольшее понижение минерализации отмечено при этом в сводовых наиболее проницаемых частях складок и в зоне Нагутского субмеридианального разлома, где в верхнем палеоцене вскрыты гидрокарбонатно-хлоридные воды с минерализацией менее 20 г/дм^3 . Более мощная субвертикальная инжекция углекислых вод из альб-апта происходит в сводовых частях Ленгорской и Суркульско-Кумской антиклиналей, по субмеридианальной Нагутской зоне разломов, а также к востоку от последней на продолжении всех широтных антиклиналей, в результате чего здесь сформировалась система инъекционных куполов, в ядрах которых развиты углекислые хлоридно-гидрокарбонатные воды с диапазоном минерализации $9.5\text{--}20 \text{ г/дм}^3$, относящиеся к лечебно-столовым и столовым питьевым

типам минеральных вод "Ессентуки-4", "Ессентуки-17", а также бальнеологическим с минерализацией 14-20 г/дм³. На локальных, наиболее проницаемых частях сводов инъекционных куполов, как указывалось выше, хлоридно-гидрокарбонатные воды внедрены в гидрогеологический комплекс нижнепалеоценовых отложений. Зона хлоридно-гидрокарбонатных вод окаймлена зоной гидрокарбонатно-хлоридных натриевых вод, с очень широким диапазоном минерализации от 10-12 г/дм³ до 40-50 г/дм³, обязанных своим формированием процессам "углекислотной" метаморфизации морских инфильтрогенных и седиментогенных вод. Последние обогащены йодом (до 12 мг/дм³), бромом (до 46 мг/дм³) и кремниевой кислотой (до 102 мг/дм³), образуя зону весьма ценных бальнеологических минеральных вод. Следует особо отметить, что в вертикальном гидрохимическом разрезе этих инъекционных куполов, особенно в сводовой части Суркульско-Кумской антиклинали, четко выражена "козырьковая" инверсия (по терминологии А.Б. Островского) величин минерализации подземных вод, связанная с гидрорасчленением (гидроразрыв) пласта. С ней связано развитие наименее минерализованных хлоридно-гидрокарбонатных типа Ессентуки - 4 и гидрокарбонатно-хлоридных вод в гидрогеологических горизонтах песчаников нижнеэльбурганского возраста и известняков маастрихтского яруса верхнего мела, ниже которых (к кровле альба) минерализация вод резко возрастает. Таким образом, минеральные воды типа "Ессентуки-4" (9.5-10.5 г/дм³) развиты главным образом под водоупорным горизонтом мергелей верхнеэльбурганского возраста. Зоны "козырьковой" инверсии минерализации четко индексируют при этом трещинные очаги субвертикальных инъекционных потоков относительно маломинерализованных углекислых вод из альб-аптского комплекса, не пробившегося на земную поверхность Нагутского гейзера. В пограничных условиях распространения углекислых гидрокарбонатно-хлоридных и безуглекислых хлоридных натриевых вод в отдельных блоках слабопроницаемых верхнемеловых и нижнепалеоценовых отложений встречены воды сульфатно-хлоридного и хлоридно-сульфатного натриевого состава, часто слабосероводородных ($S^{2-} + HS^-$ – до 23 мг/дм³), как результата окисления сульфидов водовмещающих горных пород.

За 60-летний период, прошедший с бурения первых скважин, вскрывших минеральные воды на территории Нагутского гидрогеологического района (начало 1950-х годов), до настоящего времени, величина снижения напоров составила около 100 м. Наибольшая скорость снижения уровня имела место в следующие периоды:

- в первые 10-15 лет после открытия месторождения (аварийный излив из скв. Р-2 и проведение ликвидационных работ);
- в первой половине 1970-х годов (проведение длительного выпуска из скв. 9-р);

- в начале 1980-х годов (проведение масштабных геологоразведочных работ, в т.ч. опытно-эксплуатационных выпусков).

С середины 1990-х годов снижение существенно замедлилось, вплоть до смены направления изменения уровня. Данные выводы, несомненно, являются достаточно схематичными. По всей видимости, на положение уровней существенное влияние оказывают: новейшие тектонические процессы, приводящие к изменению раскрытия трещин и величины флюидопотоков из фундамента по отдельным трещинам и зонам трещиноватости. По мнению Л.В. Боревского (2002 г.) это приводит к "режиму гейзеров", т.е. пульсирующему изменению расходов флюидопотоков, поступающих в водоносные комплексы осадочного мезокайнозойского чехла и находящему свое отражение в измеренных напорах эксплуатируемых водоносных горизонтов. По мнению авторов [2] это связано с "газовым дыханием" сверхкритическими флюидами CO_2 и H_2O глубокого вулканического очага под Кавминводским интрузивно-купольным поднятием, с которым связаны горы-лакколиты. Изменение соотношения газовой и водной составляющей, обуславливает, изменение напора при адиабатическом расширении газа. Указанные факторы должны обуславливать пульсирующее изменение напоров в отдельных скважинах и водоносных комплексах в целом, которое приводит к их соответствующим нелинейным пульсациям как при опытных выпусках, так и в перерывах между ними. Анализ разрозненных данных по напорам в отдельных скважинах, измеренных в разные годы в верхнемеловом и аптско-нижнеальбском водоносных горизонтах, свидетельствуют о том, что на фоне "режима гейзеров" доминирующим является систематическое снижение напоров с начала бурения первых скважин Р-1 и Р-2 на Нагутском месторождении и до настоящего времени. Особенно интенсивное снижение напоров отмечалось в периоды неконтролируемого самоизлива из скважин при бурении и после его завершения, а также при мощных и интенсивных разведочных выпусках из скважин. В последние 15-20 лет после прекращения бурения новых скважин и прекращения неконтролируемых выпусков на фоне ограниченного эксплуатационного водоотбора направленное снижение напоров прекратилось и его колебания характеризуются флуктуациями в первые десятки метров, причины которых перечислены выше. Анализ имеющихся материалов позволяет предположить следующую гипотезу, объясняющую зафиксированное снижение напоров подземных вод более, чем за полувековой период изучения Нагутского месторождения:

- 1) Напоры газоводяного флюида, фиксируемые при вскрытии буровыми скважинами отдельных водоносных горизонтов, характеризуют их в условиях сложившегося динамического равновесия между приходными и расходными статьями

баланса;

2) Поступление ск-флюида CO_2 и H_2O превышает его расходование в естественных условиях за многолетний период, исчисляющийся сотнями лет; в свою очередь, это приводит к повышению формирующихся напоров, т.е. "накоплению" упругих запасов газовой смеси и постоянному медленному возрастанию напоров;

3) Произвольный многолетний неконтролируемый самоизлив из аварийных и своевременно необорудованных скважин, а также плановые опытные выпуски при проведении геологоразведочных работ привели к существенному некомпенсированному превышению расхода накопленного за геологическое время в «газовых залежах» ск-флюида CO_2 в аптско-нижнеальбском водоносном горизонте газовой смеси по сравнению с его поступлением, т.е. к истощению накопленных упругих запасов воды и углекислого газа. Достаточно констатировать, что только за время 13-летнего неконтролируемого самоизлива из скв. Р-2 было извлечено из недр более 30 млн.м³ подземных вод и значительно больший объем углекислого газа. В совокупности со всеми другими неконтролируемыми изливами и плановыми выпусками суммарный отбор минеральных вод, накопленный за долгие годы, составил предположительно не менее 60 млн.м³. При этом расход углекислого газа, при газовом факторе 2-4, должен был составить порядка 120-200 млн. м³. Такой значительный отбор газовой смеси привел к наблюдаемому существенному снижению напоров более, чем на 100 м.

4) При существенном снижении отбора газовой смеси, наблюдаемого в последние 20 лет, планомерное уменьшение напоров не наблюдается. Это может свидетельствовать о том, что отбор минеральных вод в этот период был меньше величины их естественных ресурсов, т.е. величины их разгрузки через кровлю водоносной системы. При уравнивании величины притока газовой смеси и его разгрузки через эксплуатационные скважины и естественным путем напоры подземных вод будут меняться только под влиянием "газового дыхания" магматического очага без многолетнего тренда в сторону их снижения или роста. Таким образом, можно констатировать, что отбор минеральных вод не должен быть больше величины их естественных ресурсов, формирующихся на Нагутском месторождении гидроинжекционного типа, что стало базовым принципом подсчета запасов.

Выводы:

Из приведенного выше аналитического обзора состояния изученности закономерностей формирования химического состава подземных вод находящихся в сверхкритическом состоянии, изучения минеральных углекислых вод Кавказа следует вывод, что из магматических очагов по разломам к поверхности Земли поднимается поток

сверхкритических флюидов H_2O , CO_2 , H_2S , HCl , CH_4 и его гомологи с экстрагированными из горных пород органическими веществами. При уменьшении температуры и давления потока сверхкритических флюидов ниже критических параметров (таблица 1) из индивидуальных сверхкритических флюидов по критическим точкам происходит выделение экстрагированных органических (металлоорганических) веществ в самостоятельную фазу, не смешиваемую с водой. Вода значительно раньше переходит в субкритическое жидкое состояние, становится кислой гидротермальной субкритической водой, обладающей свойствами полярного растворителя, растворяющего все неорганические вещества, в том числе при нейтрализации (кислотности) ионов водорода горными породами.

Доказательством сказанного служит субкритическая вода отобранная на устье скважины IDDP-1 Исландского проекта глубокого бурения [29,30]. Она является продуктом перехода ск-флюида H_2O при уменьшении давления и температуры при адиабатическом охлаждении в стволе скважины ниже критических значений. Субкритическая вода из магматического очага выводимая скважиной IDDP-1 является пресной, а в критической точке – деминерализованной, кислой.

Применительно к Эссентукскому и Нагутскому месторождениям углекислых минеральных вод можно утверждать, что из магматического очага связанного с Кавминводским интрузивно-купольным поднятием по разрывным нарушениям и смежной с ними зонам тектонической трещиноватости из кристаллического фундамента, сложенного метаморфическими и магматическими горными породами поступают СК-флюиды H_2O и CO_2 через слабопроницаемые юрские эвапориты. Они являются одной из составляющих ресурсной базы рассматриваемого месторождения и определяющими в формировании их термогазохимического состава.

1.4 Формирование органического химического состава минеральных вод Нагутского и Эссентукского месторождений

Вопрос о лечебном действии органических веществ минеральных вод на организм человека давно интересовал специалистов разных специальностей. Несмотря на длительный этап изучения, начиная с 1836 г., нет единой концепции о природе их лечебных свойств, о действующих лечебных факторах органических веществ минеральных вод, и химическая природа их до сих пор не выяснена [28].

Наиболее полно растворенные органические вещества изучены на примере минеральных вод типа «Нафтуся». Им посвящена монография, обобщающая весь опыт гидрогеохимических исследований минеральных вод с повышенным содержанием

органических веществ [28]. В химическом составе органического вещества минеральных вод типа «Нафтуся» определены амины, органические кислоты, битумы, а также обобщенные показатели: Сорг, Норг, Сорг, бихроматная окисляемость летучих и нелетучих соединений. По мнению авторов указанной работы, лечебные свойства таких минеральных вод обусловлены наличием в них следующих органических соединений: 1) кислородсодержащих органических кислот (уксусная, миристиновая, пальмитиновая, стеариновая, олеиновая); 2) азотсодержащих органических веществ (амины, аминокислоты - лизин, серин, цистеин). Установлено, что лечебные свойства вод типа «Нафтуся» в основном определяются наличием легко окисляемых, полярных, неустойчивых, нелетучих, способных к комплексообразованию органических соединений. Вместе с этим авторы не отрицают бальнеологических свойств неполярных углеводородов нефтяного ряда, связанных, в том числе, с Бориславской нефтью, сернистых органических соединений типа меркаптанов и других органических соединений, экстрагированных и идентифицированных в водовмещающих горных породах. По мнению автора настоящей работы, вероятнее всего, полярные органические соединения, перечисленные выше, являются продуктами анаэробной биodeградации органических веществ нефтяного ряда, выступающих в качестве «топлива» в микробиологических реакциях сульфатредукции, метаногенеза, нитрификации клеточного белка бактерий.

Изученность химического состава органических веществ минеральных вод района Кавказских минеральных вод (КМВ) крайне мала. Химические анализы органических веществ в большинстве случаев сводятся к определению обобщенных показателей: Сорг (высокотемпературный пиролиз), перманганатной окисляемости, реже бихроматной окисляемости, а также суммарному определению неполярных (экстракция гексаном с частичным разделением экстрактов на фракции по углеродному числу) и полярных (гумусовые кислоты) компонентов. Изучению группового состава органических веществ (активных функциональных амино-, меркапто-, карбоксильных, гидроксогрупп), обладающих биологически активными свойствами, внимания не уделялось. Перечисленные группы, обладая свойствами слабых кислот, как и угольная кислота, анализировались (и продолжают определяться) в минеральных водах как общая щелочность (титрованием сильной кислотой – HCl), которая затем пересчитывались на анион HCO_3^- , принимая, что основной вклад в общую щелочность вносят именно гидрокарбонаты. Прямого метода определения гидрокарбонат-, карбонат-ионов в воде в настоящее время не существует. В настоящей работе по аналогии с наиболее изученными минеральными водами типа «Нафтуся» предлагаются пути для детального исследования

химического состава органических веществ минеральных вод района КМВ, процессов их формирования, опираясь на опыт предшественников.

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

Изучение органических веществ и природы специфических запахов минеральных вод Нагутского месторождения началось с конца 1980-х годов (Островский и др., 1988). Первые исследователи природы запахов, привкусов (запах, привкус керосина) Нагутских минеральных вод, проводившие работы с целью оценки возможности их промышленной дезодорации, полагали, что специфические органолептические свойства воде придают растворенные в ней нефтяные углеводороды. В Ростовском гидрохимическом институте по инициативе А.Б. Островского в 1987 г. на хроматографе «Цвет-160» и хроматомасс-спектрометре «Финигам» были выполнены глубокие исследования состава органического вещества (средне полярные и неполярные соединения) минеральной воды скв. 47, 9-р и 9-бис.

Идентифицированные в водах Нагутского месторождения неполярные и средне полярные вещества по строению и функциональным признакам были разделены на четыре группы:

- 1) производные бензола (моноядерные ароматические вещества);
- 2) полиароматические углеводороды (нафталин, фенантрен и их производные);
- 3) производные фенола;
- 4) прочие соединения.

Основными неполярными и среднеполярными органическими соединениями минеральных вод исследованных скважин являются полиароматические углеводороды (нафталин, фенантрен и их производные), т.е. ароматические углеводороды с $C > 10$. Вероятно, именно эти вещества, обладающие сильным запахом, и обуславливают специфические органолептические свойства Нагутских минеральных вод.

Следующим этапом изучения органолептических свойств минеральных вод Нагутского месторождения являются исследования по теме «Оценка запасов минеральных вод Нагутская-26 (скв. 26-Н Нагутского месторождения)», выполненные в 1998 г. ОАО «Кавминкурортресурсы» и ЗАО «ГИДЭК» под методическим руководством Л.В. и Б.В. Боровских. По их мнению, органические вещества, присутствующие в минеральной воде скв. 26-Н, представлены нелетучими соединениями, в том числе нефтепродукты и битумы, гумусовые соединения; ароматические углеводороды.

Таблица 1.3

Групповой состав органических веществ подземных минеральных вод скв. 26-Н Нагутского месторождения

Содержания групп органических веществ, мг/л	Дата опробования			
	22.04.1992	06.08.1993	28.01.1998	02.02.1998
Окисляемость перманганатная, мг О/л	1,2	0,96	1,12	1,44
$S_{\text{орг.}}$ нелетучих соединений	1,6	1,9	1,7	2,18
Нефтепродукты	-	-	-	0,86
Битумы:				
нейтральные	0,6	0,7	0,9	0,8
кислые	0,4	0,6	1,0	0,9
Ароматические углеводороды	0,2	Не обн.	0,3	0,35
Гумусовые вещества	0,2	3,5	3,8	3,3

Примечание. Фенолы, летучие жирные и нафтеновые кислоты не обнаружены.

На основе анализа данных, приведенных в табл. 3, Л.В. Боровский делает выводы:

- Концентрация органического углерода нелетучих соединений, варьирующая на уровне первых миллиграммов в 1 л, свидетельствует о низких содержаниях нефтепродуктов, нейтральных и кислых битумов, нафтеновых кислот и гумусовых веществ, поясняя, что под «нефтепродуктами» в результатах анализа органической составляющей подземных вод понимается сумма неполярных и малополярных углеводородов, растворимых в гексане, т.е. сумма алифатических, ароматических, полициклических углеводородов;

- Содержание «нефтепродуктов» в подземных минеральных водах обычно ниже предела их обнаружения аналитическим методом адсорбционной хроматографии с УФ окончанием;

- Максимально установленная концентрация нефтепродуктов при использовании этого метода составила 0,86 мг/л;

- Содержания фенолов в подземных водах обычно ниже предела их обнаружения аналитическим методом. Использованный для анализа воды высокочувствительный хроматомасс-спектрометрический метод показал на наличие в воде «следовых» количеств фенолов на уровне 0,22 мкг/л;

- Концентрации ароматических углеводородов в воде варьируют на уровне первых долей миллиграммов на литр, а содержание гумусовых веществ, представленных преимущественно гуминовыми кислотами, достигает ~4 мг/л.

Параллельно с определениями фракционного состава органических веществ подземных минеральных вод скв. 26-Н был выполнен анализ концентраций индивидуальных нормируемых органических веществ, обладающих токсичными свойствами. Так, из фактических данных следует, что в исследуемых водах практически отсутствуют ПАВ, галогензамещенные углеводороды, в том числе четыреххлористый углерод, хлороформ, бромформ, дибромхлорметан, бромдихлорметан, 1,2-дихлорэтан, 1,1-дихлорэтан, трихлорэтилен, тетрахлорэтилен, а также хлорорганические пестициды: ГХЦГ (линдан), гептахлор, ДДТ, 2,4-Д. В составе фенолов на уровне долей – первых микрограммов в 1 л идентифицированы собственно фенол, крезол, диметилфенолы, алкилфенолы (с $C > 3$). Среди ароматических углеводородов обнаружены «следовые» количества бензола (~1,2 мкг/л), толуола (2,85 мкг/л), этилбензола (0,6 мкг/л), ксилола (~1 мкг/л), а также алкилбензолы с $C = 3$ и $C = 4$.

В более поздней работе (Боревский Б.В., Боревский Л.В., 2002) по переоценке запасов минеральных вод скв. 47, 49, 56-э Нагутского месторождения природа запаха воды объясняется «участием в формировании химического состава минеральных вод элизионных вод, поступающих из глубинных частей примыкающих артезианских бассейнов. Об этом свидетельствует увеличение содержания органики, в первую очередь нефтепродуктов. В связи с этим нельзя исключить появление в процессе эксплуатации скв. 26-Н запаха, аналогично, отмечаемому в скв. 9-р и 9-бис».

При проведении группового опытно-эксплуатационного выпуска в 2010 г. из скважин Нагутского месторождения были отобраны в стеклянную тару и законсервированы гексаном на месте отбора пробы воды, которые были проанализированы на фракционный состав углеводородов во Всероссийском научно-исследовательском институте метрологии им. Д.И. Менделеева.

Таблица 1.4

Фракционный состав углеводов минеральных вод

№№ п/п	Ингредиент (фракционный состав)	Результат измерений, мкг/дм ³					
		Скв.№ 9-бис	Скв.№ 26-н	Скв.№ 43	Скв. № 47	Скв.№ 49	Скв.№ 56-э
1	< C ₁₀	467	781	1048	< 50	635	381
2	C ₁₀ -C ₂₀	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50 (13.0)	< 50
3	C ₂₁ -C ₃₀	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50
4	> C ₃₀	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50
5	Нефтяные углеводороды (суммарно)	467	781	1048	< 50	648	381
Примечание: Метод анализа – газохроматографический (ПНД Ф 14.1:2.116-97)							

Анализ полученных данных (табл. 4) показывает, что концентрация нефтяных углеводородов (суммарно), экстрагируемых гексаном (гомолог метана), превышает ПДК для питьевых вод (0,1 мг/л) во всех скважинах этого месторождения, кроме скв. 47. Среди углеводородов преобладают вещества с $C < 10$. Специфический запах минеральных вод Нагутского месторождения связан с наличием в апт-альбских отложениях в газовой залежи сверхкритического CO₂ [4] экстрактов легких органических веществ, в том числе нефтяного ряда, ск-флюидов гомологов метана C₂H₆, C₃H₈, а также йода и брома. Специфический запах йода появляется при окислении йодидов до элементного йода как результат реакции диспропорционирования (самоокисление-самовосстановление).

Сверхкритический флюид углекислого газа, как показано в разделе 1, универсальный растворитель органических веществ являются наиболее изученными среди других ск-флюидов в связи с относительно низкими критическими параметрами (табл. 1), достижение которых не требует больших энергетических и материальных затрат. За последние 30 лет они нашли применение в технологиях сверхкритической экстракции, разделения, концентрирования и хроматографии органических веществ, в том числе металлоорганических. Ск-флюид CO₂ – неполярный растворитель, как гексан, экстрагирует любые неполярные органические вещества: терпеновые соединения, воски, органические пигменты, высокомолекулярные насыщенные и ненасыщенные жирные кислоты, алкалоиды, жирорастворимые витамины и фитостерины, сложные эфиры, нефтепродукты. При переходе в газ в критической точке ск-флюид CO₂ выделяет их, так как газ ничего не растворяет. Растворяющая способность ск-флюида увеличивается с ростом давления, и чем оно выше, тем больший спектр органических, металлоорганических веществ растворяет ск-флюид. При уменьшении давления

уменьшается его плотность и, как следствие, растворяющая способность. На этом свойстве ск-флюида CO_2 основан сверхкритический хроматографический анализ органических веществ. В настоящее время большинство биологически активных веществ, выделяемых из растений и используемых в фармацевтике, парфюмерии, пищевой промышленности, производится по технологиям сверхкритической экстракции. По такому же механизму происходит экстракция биологически активных веществ, которыми обогащаются минеральные воды рассматриваемых месторождений. Движение ск-флюида CO_2 с экстрактами органических веществ к поверхности земли приводит к уменьшению их плотности и температуры вследствие адиабатического расширения. Растворенные в них органические вещества выделяются последовательно, по молекулярным массам, по мере снижения давления и, как следствие, растворимости.

Из вышесказанного следует вывод, что применительно к Нагутскому и Ессентукскому месторождениям углекислых минеральных вод из магматического очага, связанного с Кавминводским интрузивно-купольным поднятием, по разрывным нарушениям и зонам тектонической трещиноватости к поверхности Земли поднимается поток ск-флюидов H_2O , CO_2 , H_2S , HCl , CH_4 и его гомологи с экстрагированными из горных пород органическими веществами. При уменьшении температуры и давления потока ск-флюидов ниже критических параметров (табл.1) из индивидуальных сверхкритических флюидов по критическим точкам происходит выделение экстрагированных органических (металлоорганических) веществ в самостоятельную фазу, не смешиваемую с водой. Вода значительно раньше переходит в субкритическое жидкое состояние, становится кислой гидротермальной субкритической водой, обладающей свойствами полярного растворителя, растворяющего все неорганические вещества.

Экстракция ск-флюидом CO_2 органических веществ из водовмещающих горных пород продолжается до изобаты 73 атм, что примерно соответствует глубине от поверхности 800 м; здесь ск-флюид CO_2 и вода ведут себя как две несмешивающиеся жидкости. Выше указанных отметок происходит переход флюида в газ с выделением экстрактов биологически активных органических веществ в самостоятельную фазу, вода становится углекислой. Для глубоких эксплуатационных скважин (>1 км) переход ск-флюида CO_2 в газ происходит в стволах скважин при разрушении эмульсии ск-флюида CO_2 и воды с образованием угольной кислоты.

Для определения генезиса углекислого газа была выполнена оценка доли этого газа биогенного происхождения в формировании растворенных карбонатных компонентов минеральных вод Ессентукского и Нагутского месторождений (табл. 1.2 и 1.5). Для этого

были отобраны пробы минеральной воды, которые были законсервированы гидроксидом бария. Изотопные исследования выполнены В.А. Поляковым.

Таблица 1.5

Доля биогенного углекислого газа зоны гипергенеза в формировании растворенных карбонатных компонентов минеральных вод Нагутского месторождения

№ п/п	Дата отбора	Водопункт	$\delta^{13}\text{C}$, ‰ V-PDB	Доля биогенного CO_2 , %	№ п/п	Дата отбора	Водопункт	$\delta^{13}\text{C}$, ‰ V-PDB	Доля биогенного CO_2 , %
1	18.03. 2010 г.	Скв.1р (P _{ge})	-7.6	30	7	18.03. 2010 г.	Скв.47 (K2)	-1.3	5
2	18.03. 2010 г.	Скв.2р (P _{ge})	-7.9	32	8	18.03. 2010 г.	Скв.49 (K1a-a11)	-2.8	11
3	10.03. 2010 г.	Скв.9-бис (K2)	-1.1	4	9	18.03. 2010 г.	Скв.56э (K1a-a11)	- 3.6	14
4	18.03. 2010 г.	Скв.13-н (K2)	-0.8	3	10	25.05. 2005 г.	Скв.47 (K2)	- 1.6	6
5	19.03. 2010 г.	Скв. 26-н (K1a-a11)	-5.1	20	11	25.05. 2005 г.	Скв.26-н (K1a-a11)	- 5.4	22
6	18.03. 2010 г.	Скв.43 (K1a-a11)	-4.9	20					

Основным источником углекислого газа минеральных вод Эссентукского и Нагутского месторождений является термометаморфическая углекислота глубинного происхождения. Доля углекислого газа биогенного генезиса, продуцируемого процессами сульфатредукции при окислении углеводородов нефтяного ряда, максимальна (до 46 %) для палеогенового (эльбурганского) комплекса; для нижнемелового водоносного комплекса эта доля достигает 32 %, а в верхнемеловом комплексе она не превышает первых процентов. Данный факт объясняется поступлением в верхнемеловой водоносный комплекс ск-флюида CO_2 термометаморфического генезиса из фундамента и газовой залежи апт-альба в самостоятельной фазе, где ск-флюид CO_2 переходит в газ, разбавляя биогенную составляющую. Данное утверждение хорошо коррелируется с концентрацией метана в спонтанном газе как продукта биodeградации наряду с углекислым газом и сероводородом.

Для определения углеводородов нефтяного ряда в водовмещающих горных породах было выполнено отбор проб из керна скв. 24-бис-1 на Эссентукском месторождении при ее бурении. Пробы мергелей эльбурганского водоносного горизонта были герметично законсервированы и проанализированы на фракционный состав углеводородов во Всероссийском научно-исследовательском институт метрологии.

Таблица 1.6.

Результаты определения нефтепродуктов в кернах скв. 24-бис-1

Нефтяные углеводороды, мг/кг	55.0-55.6 м	60.0-60.5 м	65.0-65.5 м	70.0-70.5 м	75.0-75.5 м	80.0-80.5 м	85.0-86.0 м	90.0-91.5 м
<C ₁₀	<50	<50	<50	<50	71	<50	108	59
C ₁₀ -C ₂₀	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50(1.2)
C ₂₁ -C ₃₀	<50	<50	<50	<50	<50 (33)	<50	<50	<50 (5.2)
>C ₃₀	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50
суммарно	<50	<50	<50	<50	104	<50	108	66

Результаты анализа (табл. 6) показали, что экстрагируемые гексаном углеводороды представлены легкими органическими веществами нефтяного ряда с $C < 10$, как и в анализах минеральной воды (табл. 4), что указывает на единый источник их поступления в горные породы и минеральные воды – экстракты органических веществ ск-флюидом CO₂.

По аналогии с условиями формирования минеральных вод типа «Нафтуса» лечебные свойства органических веществ Нагутского и Эссентукского месторождений, вероятнее всего, обусловлены содержанием в минеральной воде, наряду с углеводородами нефтяного ряда, включая амины и меркаптаны, полярных органических соединений. Они являются продуктами анаэробной биодegradации органических веществ нефтяного ряда, выступающих в качестве «топлива» в микробиологических реакциях сульфатредукции, метаногенеза, нитрификации белков бактерий (природное селитрообразование [5]).

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

биодegradации углеводородами нефтяного ряда – полярными углеводородами - аминокислотами, карбоновыми кислотами.

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

Предпочтительное бюветное использование углекислых минеральных вод рассмотренных месторождений для лечебных процедур определяется нестойкостью к окислению биологически активных органических веществ.

Список литературы к разделу 1.

1. Абрамов В.Ю., Вавичкин А.Ю. Особенности формирования термогазохимического состава минеральных вод Эссентукского месторождения. Разведка и охрана недр, №10, 2010, с.27-32.
2. Абрамов В.Ю., Боревский Б.В., Лизогубов В. А., Язвин А.Л. Новый взгляд на формирование ресурсов и термо-газохимического состава углекислых минеральных вод Эссентукского и Нагутского месторождений. Труды Всероссийской конференции с участием иностранных ученых. Геологическая эволюция взаимодействия воды с горными породами. Томск, 2012г, с. 288-192.
3. Абрамов В.Ю., Боревский Б.В., Ершов Г.Е., Язвин А.Л. Опыт переоценки запасов и прогнозных ресурсов минеральных вод Эссентукского и Бештаугорского месторождений. // Недропользование XXI век. – 2013. - № 5. – С. 37-45.
4. Абрамов В.Ю. Формирование химического состава подземных вод в экстремальных термодинамических условиях (на примере Нагутского месторождения углекислых минеральных вод) // Недропользование XXI век. – 2013. - № 5. – С. 67-71.
5. Абрамов В.Ю., Вавичкин А.Ю. Природные геохимические провинции азотсодержащих пресных подземных вод (распространение и условия формирования) / Комплексные проблемы гидрогеологии: Тез. докл. науч. конф. – СПб.: СПбГУ, 2011. – С. 4-6.
6. Абрамов В.Ю. Формирование органического состава углекислых минеральных вод Эссентукского и Нагутского месторождений. Разведка и охрана недр, №5, 2014г, с.47-51.
7. Балицкий В.С., Бондаренко Г.В., Пиронон Ж., Пентелей С.В., Балицкая Л.В., Голунова М.А., Бубликова Т.М.. О причинах вертикальной зональности распределения углеводородов в недрах земли: экспериментальные доказательства крекинга сырой нефти в высокотемпературных водно-углеводородных флюидах. Журнал "Сверхкритические флюиды, теория и практика", 2013, №2, сс. 39-60.
8. Борц Б.В., Казаринов Ю.Г., Неклюдов И.М., Сиренко С.А., Скоромная С.Ф., Ткаченко В.И. Экспериментальное исследование образования (микро)капель из раствора воды в сверхкритическом диоксиде углерода. Журнал "Сверхкритические флюиды, теория и практика", 2013, №2, сс. 68-76
9. Всеволожский В.А., Киреева Т.А.. Влияние глубинных газопаровых флюидов на формирование состава пластовых вод нефтегазовых месторождений. Вестник Московского университета, серия геология, №3, 2010г., с 57-62.
10. Востриков, А.В. Шишкин, О.Н. Федяева, М.Я. Сокол. Образование горючих газов при взаимодействии вольфрама и циркония со сверхкритическим флюидом H₂O/CO₂. Журнал "Сверхкритические флюиды, теория и практика", 2012, №4, сс. 95-103.

11. Геодинамика, сеймотектоника и вулканизм Большого Кавказа. Под ред. академика Лаврова Н.П. Минпромнауки России, Минобразования России, РАН. 2001. 338 с.
12. Гумеров Ф., Яруллин Р. Сверхкритические флюиды и СКФ-технологии. Журнал "The Chemical Journal, М., октябрь 2008 г., с 26-30.
13. Гурина Д.Л. и др. Водородные связи в суб- и сверхкритической воде вблизи кривой насыщения: топологический аспект. Вестник ТГТУ, 2010, том 16, №4, с. 848-857.
14. Горбатый Ю.Е., Г.В. Бондаренко Г.В. Сверхкритическое состояние воды. Журнал "Сверхкритические флюиды, теория и практика", № 2, М., 2007 г., с. 5-19.
15. Кириллов П.Л., Лисичкин Ю.В., Новиков А.Г. О структуре воды в области сверхкритических параметров. Тезисы доклада X российской конференции по теплофизическим свойствам веществ. Секция термодинамические свойства. Казанский ГТУ, 2007 г, с. 33-34.
16. Крайнов С.Р., Рыженко Б.Н., Швец В.М. Геохимия подземных вод. М., ЦентрЛитНефтегаз, 2012г, 671с.
17. Крапивнер Р.Б., Абрамов В.Ю. Происхождение уникальной геохимической аномалии в зоне перехода от континента к океану между Свальбардом и хребтом Книповича. Журнал Геотектоника. 2015г
18. Кольская сверхглубокая. Под редакцией Козловского Е.А. М, Недра, 1984г, 491с.
19. Лидин Г.Д. Природные газы СССР, 1935г, Углекислые струи Кавказа, «СОЮЗГАЗ», ГЕЛИОРАЗВЕДКА, с 386-431;
20. Лившиц С.Х. Механизм образования нефти в сверхкритическом потоке глубинных флюидов. Вестник РАН, 2009, том 79, №3, с.261-265.
21. Лифшиц С.Х., Чалая О.Н. Возможный механизм образования нефти в потоке сверхкритического флюида на примере диоксида углерода. Журнал: Сверхкритические Флюиды: Теория и практика, № 2. М., 2010г., с. 44-55.
22. Мясоедов Б.Ф., Куляко Ю.М., Шадрин А.Ю., Самсонов М.Д. Сверхкритическая флюидная экстракция радионуклидов. Журнал: Сверхкритические Флюиды: Теория и практика, т.2, № 3. М., 2007 г.
23. Матусевич В.М., Курчиков А.Р., Ковяткина Л.А. Материалы Всероссийской научной конференции, посвященной 85-летию А.А. Карцева. Современная гидрогеология нефти и газа. Фундаментальные и прикладные вопросы. М., 2010, с.55-61.
24. Самедова Ф.И., Рашидова С.Ю., Касумова А.М., Кулиев Н.А. Очистка нефтей и их тяжелых остатков от асфальтенов и металлов сверхкритической флюидной экстракцией с использованием диоксида углерода. Журнал "Сверхкритические флюиды, теория и практика", № 2, М., 2008 г.

25. Самсонов М.Д., Трофимов Т.И., Винокуров С.Е., Куляко Ю.М., Мясоедов Б.Ф.. Растворение оксидного ядерного топлива в слабокислых растворах нитрата железа(III) и извлечение из него урана с помощью сверхкритического диоксида углерода, содержащего трибутилфосфат. Журнал "Сверхкритические флюиды, теория и практика", 2013, №2, сс. 61-67
26. Соболева Е.Б. Термогидродинамика сверхкритических флюидов при наличии температурных неоднородностей. Журнал "Сверхкритические флюиды, теория и практика", 2013, №4, сс. 62-77.
27. Хаустов В.В. Автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора геолого-минералогических наук. Роль глубинной геодинамики в формировании гидrolитосферы (на примере Каспийско-Кавказского сегмента Альпийско-Гималайского подвижного пояса), Санкт-Петербург, 2011г.
28. Шестопалов В.М., Моисеева Н.П., Ищенко А.П. и др. Лечебные минеральные воды типа «Нафтуся» Украинских Карпат и Подолья. – Киев - Черновцы: Букрек, 2013.
29. Halldor Armannsson. IDDP. The Chemistry of the Krafla Geothermal System in Relation to the IDDP Well. Proceedings World Geothermal Congress 2010. Bali, Indonesia, pp. 1-5.
30. Halldor Armannsson, Thrainn Fridriksson, Gudmundur H. Gudfinnsson and co-autor, IDDP-The chemistry of the IDDP-01 well fluids in relation to the geochemistry of the Krafla geothermal system, Giotermics, № 49, pp.66-75.
31. Hangx S.J.T. Subsurface mineralization: Rate of CO₂ mineralization and geomechanical effects on host and seal formations. Behaviour of the CO₂-H₂O system and preliminary mineralization model and experiments. HPT Laboratory, Department of Earth Sciences Utrecht University, 2005, 55с.
32. Handbook of Chemistry and Physics, 41st edition. Cleveland, Ohio, Chemical Rubber Publishing Co., 2303-2305, 1959.

**2. ФОРМИРОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПОДЗЕМНЫХ ВОД ПРИ
ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ (Т – МЕНЕЕ 0⁰С)
ВТОРОЕ ЗАЩИЩАЕМОЕ ПОЛОЖЕНИЕ
ИЗМЕНЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПОДЗЕМНЫХ ВОД ПРИ
ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ (Т – МЕНЕЕ 0⁰С) ПРОИСХОДИТ В
СООТВЕТСТВИИ С ЭВТЕКТИЧЕСКИМИ ТОЧКАМИ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ
КРИСТАЛЛОГИДРАТОВ СОЛЕЙ**

ВВЕДЕНИЕ

Криогенные процессы проявились практически повсеместно на нашей планете. Известно, что многолетняя мерзлота в тот или иной период развития отдельных регионов проникала в земные недра на глубины до 1- 4 км. Промерзание и оттаивание горных пород шло с определенной периодичностью, но вместе с ними и вслед за ними происходило изменение химического состава пород, воды и льда. Результаты этих процессов отражаются в геохимической зональности твердой и жидкой фаз воды и горных пород [5,6,7,8,9], гидрогеохимических инверсиях и сохранении следов-реликтов этого криогенного воздействия. Все это представляет фундаментальную основу гидрогеохимии земных недр. В то же время следует отметить, что отсутствует необходимая теоретическая база для понимания многообразия геохимических процессов и их последствий протекающих в криосферной оболочке Земли. Рассмотренные в главе криогенные гидрогеохимические процессы позволяют высказать гипотезу о криогенном происхождении галогенных геологических формаций на планете Земля в холодные периоды [15] её развития путем криогенного концентрирования морской воды до стадии садки галита.

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

Основными результатами этих исследований являются:

- 1) Разработка учения о формировании подземных вод криолитозоны (Н.И. Толстихин, М.И. Сумгин, В.М. Пономарев и др.);
- 2) Изучение фазовых переходов в криосфере (И.А.Тютюнов, П.Ф. Швецов, В.В. Шепелев и др.);
- 3) Гидрогеохимия процессов в криолитозоне (Н.И. Толстихин, Н.П. Анисимова, В.А. Макаров, А.В. Иванов, В.П. Боровицкий, Я.В. Неизвестнов, С.Л. Шварцев, Е.В. Пиннекер, Р.С. Кононова, С.В. Алексеев и др.);

4) Разработка гидрогеохимических методов поисков рудных МПИ в криолитозоне (В.П. Боровицкий, В.А. Макаров, С.Л. Шварцев, В.А. Кирюхин и др.);

5) Разработка геотехнологических методов освоения районов криолитозоны (А.Б. Птицин, Н.П. Анисимова и др.).

Основоположником нового научного направления «Гляциохимия» является А.В. Иванов, основные положения которого он изложил в своей монографии [16].

Среди последних работ, посвященных гидрогеохимии криолитозоны следует отметить обобщающие работы С.В. Алексева [10, 11].

На основе многолетних экспериментальных и полевых исследований автора, проведенных в различных районах Сибири и Дальнего Востока разработаны теоретические основы криогенной метаморфизации химического состава подземных вод, новые подходы к геотехнологическому изучению качества подземных вод, локальных и региональных криогенных гидрогеохимических процессов.

2.1. Теория криогенной метаморфизации подземных вод

При криогенных процессах происходят не только фазовые переходы молекул H_2O подземных вод, но и сложные физико-химические преобразования горных растворов, а также минерального скелета водовмещающих горных пород. Между незамерзшей водой, горной породой и льдом существует сложное динамическое равновесие. При понижении температуры количество незамерзшей воды уменьшается (рис 2.1), а концентрация солей в ней возрастает. По мере достижения раствором эвтектических точек (табл. 2.1) начинается кристаллизация солей.

Таблица. 2.1.

Эвтектические концентрации ($C_э$) и температуры ($T_э$) в водно-солевых системах [Справочник химика. Т. III, 1965]

Химический состав воды	Эвтектическая температура $T_э, C^0$	Эвтектическая концентрация $C_э, г/л г/кг^*$	Твердая фаза в эвтектической точке
Na_2SO_4	-1.2	42	лед + $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$
$CuSO_4$	-1.6	234*	лед + $CuSO_4 \cdot 5H_2O$
$FeSO_4$	-1.824	263*	лед + $FeSO_4 \cdot 7H_2O$
Na_2CO_3	-2.1	61	лед + $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$
$NaHCO_3$	-2.33	66.7	лед + $NaHCO_3$
$CoSO_4$	-2.7	232	лед + $CoSO_4 \cdot 7H_2O$
$CdBr_2$	-4.4	493	лед + $CdBr_2 \cdot 4H_2O$
$MgSO_4$	-4.8	229	лед + $MgSO_4 \cdot 12H_2O$
$NaBO_2$	-5.786	151	лед + $NaBO_2 \cdot 4H_2O$
$KHCO_3$	-5.43	204	лед + $KHCO_3$

ZnSO ₄	-6.55		лед + ZnSO ₄ *7H ₂ O
AgNO ₃	-7.19	897	лед + AgNO ₃
Na ₂ S	-9.0	81	лед + Na ₂ S*9H ₂ O
CdCl ₂	-10.2	751	лед + CdCl ₂ *4H ₂ O
KCl	-10.6	245	лед + KCl*H ₂ O
KBr	-12.6	456	лед + KBr
CdSO ₄	-16.8	754	лед + CdSO ₄ *8/3H ₂ O
SrCl ₂	-19	366	лед + SrCl ₂ *6H ₂ O
NaCl	-21.2	304	лед + NaCl*2H ₂ O
CoCl ₂	-22.5	316	лед + CoCl ₂ *6H ₂ O
NaBr	-28.2	675	лед + NaBr*5H ₂ O
MgCl ₂	-33.5	266	лед + MgCl ₂ *12H ₂ O
MgBr ₂	-42.7	582	лед + MgBr ₂ *10H ₂ O
CaCl ₂	-49.8	439	лед + CaCl ₂ *6H ₂ O
LiCl	-67	316	лед + LiCl*5H ₂ O
LiBr	-72	642	лед + LiBr*5H ₂ O
CaBr ₂	-83	869	лед + CaBr ₂ *6H ₂ O

В многокомпонентных системах, каковыми являются природные воды, эвтектические точки могут несколько смещаться в ту или иную сторону от эмпирических данных для простых систем, однако последовательность садки солей при этом, как правило, сохраняется. Н.И. Толстихин [25] на основе термического анализа морской воды (табл.2.2) предложил классификацию криопэгов, где температурными границами криопэгов различного химического состава служат границы образования твердых фаз солей (табл. 2.2).

Таблица 2.2

Температура образования твердых фаз при вымораживании морской воды

Твердая фаза	Температура, °С	
	По данным. Рингера У.Е и Гиттермана К.Э.	По данным Королева В.Ф., Нельсона К.Н., Томпсона Т.Г.
CaCO ₃	-1,8	-
Лед	-	-1,8
Лед и CaCO ₃	-1,9	-
Лед и Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O	-8,2	-7,6
CaSO ₄ ·2H ₂ O	-	-15
NaCl·2H ₂ O	-23	-21,6
MgCl ₂ ·12H ₂ O+KCl·H ₂ O	-36	-
KCl·H ₂ O	-	-34,2
MgCl ₂ ·6H ₂ O	-	-35,5
CaCl ₂ ·6H ₂ O	-54...-55	-

При достижении температуры морской воды каждой из эвтектических точек (табл. 2.1) начинается обеднение ее солью соответствующей эвтектики, то есть начинается

избирательное засоление льда. Эвтектика - это температурная точка равновесия между льдом, кристаллогидратом и водным раствором вымораживания, отвечающая составу, приведенному в **таблице 2.1.**

Это динамичные системы и при незначительном повышении температуры они плавятся, при этом в первую очередь растворяются кристаллогидраты солей, которые за счет гравитационного оттока крепких рассолов быстро дифференцируются. Лед теряет соленость, опресняется. В многокомпонентных системах, таких как природные воды, простые эвтектики **(табл.2.1)** как правило не образуются, а кристаллизуется более сложный состав солей (двойные, тройные соли) в зависимости от исходного состава раствора.

Термический анализ морской воды, выполненный У.Е.Рингером, К.Э.Гиттерманом **[13]**, В.Ф.Королевым **[20]**, Нельсоном К.Н. и Томпсоном Т.Г. **[28]**, приведенный **в таблице 2**, несмотря на некоторые различия в полученных результатах, показывает, что при промерзании морской воды ее исходный состав изменяется за счет образования эвтектик.

Последовательность изменения анионного состава подземных вод при промерзании в большинстве случаев можно выразить следующей схемой: $\text{HCO}_3 \rightarrow \text{SO}_4 \rightarrow \text{Cl}$. Катионный состав, в том числе и микрокомпонентный, при этом испытывает глубокие преобразования, направление которых в общем случае, также зависит от химического состава исходного раствора. Ярким примером служат соли Na_2SO_4 и KCl , которые кристаллизуются из простых растворов при температурах $-1,2^\circ\text{C}$ и $-10,6^\circ\text{C}$, а из морской воды - ($-7,6$ - $-8,2^\circ\text{C}$ и $-34,2^\circ\text{C}$) соответственно. Таким образом, на отклонение температуры эвтектических точек в простых системах оказывают влияние соли с более низкими эвтектиками, что сказывается, в первую очередь, на понижении температуры замерзания раствора.

По мере понижения температуры воды **(табл.1)**, она обогащается солями с низкими эвтектиками и, в первую очередь, бромидными и хлоридными солями, а соответствующие им катионы занимают ряд $\text{K} \rightarrow \text{Na} \rightarrow \text{Mg} \rightarrow \text{Ca} \rightarrow \text{Li}$. Из сказанного следует, что морская вода полностью не замерзает никогда, т.к. эвтектики таких солей как LiCl и CaBr_2 - (-67 и -83°C), соответственно, имеют низкие температуры. При понижении температуры рапы ниже эвтектики CaCl_2 (-55°C - см. **табл.1**), возможно образование бромидных рассолов. Автором была предложена технология до охлаждения ниже -55°C дренажных рассолов кимберлитовой трубки Удачная в зимний период для получения рассола обогащенного солями LiCl и CaBr_2 для из последующей переработки на литий и бром или закачки в недра с целью захоронения **[1]**. Примером глубокой криогенной метаморфизации морской воды является озеро Дон-Жуан в Антарктиде, где охлаждение в зимний период озерного рассола ниже эвтектики CaCl_2 приводит к осаждению из озерной рапы минерала антарктит - $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ **[16]**.

При промерзании подземных вод они также обогащаются солями тяжелых металлов. Например, при промерзании медь-никель содержащих сульфидных отвалов подземные воды становятся минерализованными сульфатными медными (по преобладающим катионам) или никелевыми, так как эвтектики сульфата меди и никеля близки (табл. 1). Впервые их определил М.В. Ломоносов.

При повышении температуры многолетнемерзлых горных пород при их деградации растворение солей происходит в порядке, обратном их кристаллизации, приведенном в таблице 1.

Увеличение объема льда при замерзании воды приводит к тому, что часть раствора вымораживания отжимается в сторону движения фронта промерзания. Этот процесс ведет, с одной стороны, к концентрированию раствора на фронте промерзания, а с другой - к формированию криогенной гидрохимической зональности (льдов и поровых растворов), отвечающей последовательности кристаллизации солей при вымораживании (табл. 2.1).

При промерзании гидрогеологических структур их исходная гидрохимическая зональность изменяется. В верхней части гидрогеологического разреза (300-400 метров) формируется зона пресных льдов, обогащенных низкомагнезиальным кальцитом, гипсом, мирабилитом, содой, другими сульфатными солями и криогалитом, при этом соли по разрезу распределяются как в хроматографической колонке сверху вниз. Ниже зоны льдистых горных пород формируется зона криопэгов. Их минерализация и химический состав зависят от температуры на фронте промерзания (в соответствии с таблицей 2.1), откуда наблюдается гравитационный отток крепких рассолов. Эти рассолы охлаждают нижележащие водоносные горизонты гидрогеологических структур на глубину более 1 - 1.5 км. Процессами гравитационного оттока крепких рассолов до 400 г/л объясняется, например, глубокое (до 1.7км.) охлаждение земной коры в Далдыно-Алакитском кимберлитовом районе Якутии [21].

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

При оттаивании многолетней мерзлоты гидрохимическая зональность продолжает регулироваться гравитационным фактором - с глубиной растет плотность и минерализация подземных вод. При многократно повторяющихся процессах промерзания и оттаивания водоносных горизонтов и комплексов криогенная зональность проявляется более четко из-за более полного оттока рассолов вымораживания. Это связано с тем, что промерзание водонасыщенных геологических структур приводит к формированию микро- и макро- гидрохимических неоднородностей в разрезе криогенной толщи. Первая связана с

дифференциацией солей в системе: лед - кристаллогидрат - рассол вымораживания в порах и трещинах горных пород в пределах льдистой зоны, а вторая гидрохимическая неоднородность: пресный лед - лед + кристаллогидраты - рассол вымораживания, формируются в разрезе мерзлой толщи при ее промерзании по вышеописанной схеме, и затрагивает глубины до километра и больше. Многократное промерзание и оттаивание геологических структур приводит к более полному опреснению гидрогеологического разреза вследствие оттока рассолов вымораживания из льдистой зоны в зону криопэггов, тем самым уменьшая ее засоленность. При оттаивании льдистых горных пород могут формироваться гидрохимические инверсии. Они связаны с гравитационным оттоком рассолов из льдистой зоны при увеличении ее температуры или деградации эвтектик. Лед при этом опресняется и при его дальнейшем плавлении образуется зона опресненных вод.

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

При промерзании водонасыщенных горных пород первичная гидрохимическая зональность подземных вод изменяется. Происходит криогенная метаморфизация химического состава подземных вод, выраженная в последовательной смене гидрохимических типов вод вниз по разрезу: гидрокарбонатные воды → сульфатные воды → хлоридные воды → (возможно) бромидные воды, которые распределяются по эвтектикам соответствующих анионов (табл. 2.1).

При деградации (оттаивании) многолетней мерзлоты гидрохимическая зональность не изменяется, так как продолжает регулироваться гравитационным фактором - с глубиной растет плотность и минерализация подземных вод. В верхней части до глубины 300м, за счет оттайки льдистых горных пород образуется зона пресных подземных вод, далее – зона солоноватых сульфатных и завершает гидрогеохимический разрез зона соленых хлоридных вод и рассолов вымораживания.

На криогенном концентрировании подземных вод основана технология, разработанная автором [23], по криогенному обогащению металлосодержащих подземных вод (гидроминерального сырья: кислый (рН=2) рассол сульфатов железа, меди и цинка с минерализацией 100-150г/л) добываемых из дренажных скважин в технологической схеме утилизации отвала огарка серного колчедана бывшего порохового завода, расположенного в истоках реки Нева под Шлиссельбургом. Технология утилизации отвала огарка серного колчедана удостоена бронзовой медали и специального приза – Золотой чаши за

выдающиеся достижения в области охраны окружающей среды на международной выставке «Идеи-Инновации-Инвестиции» IENA 2008 в Нюрнберге (Германия) [29].

На примере алмазодобывающего предприятия АК «Алмазы России – Саха» Удачинский ГОК автором разработаны [1] технологические решения по управлению качеством промышленных стоков с целью их криогенного концентрирования при их утилизации в недра с использованием закономерностей криогенной метаморфизации химического состава подземных вод при промерзании.

Примеры формирования криогенных подземных вод приведены в ниже следующих разделах.

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

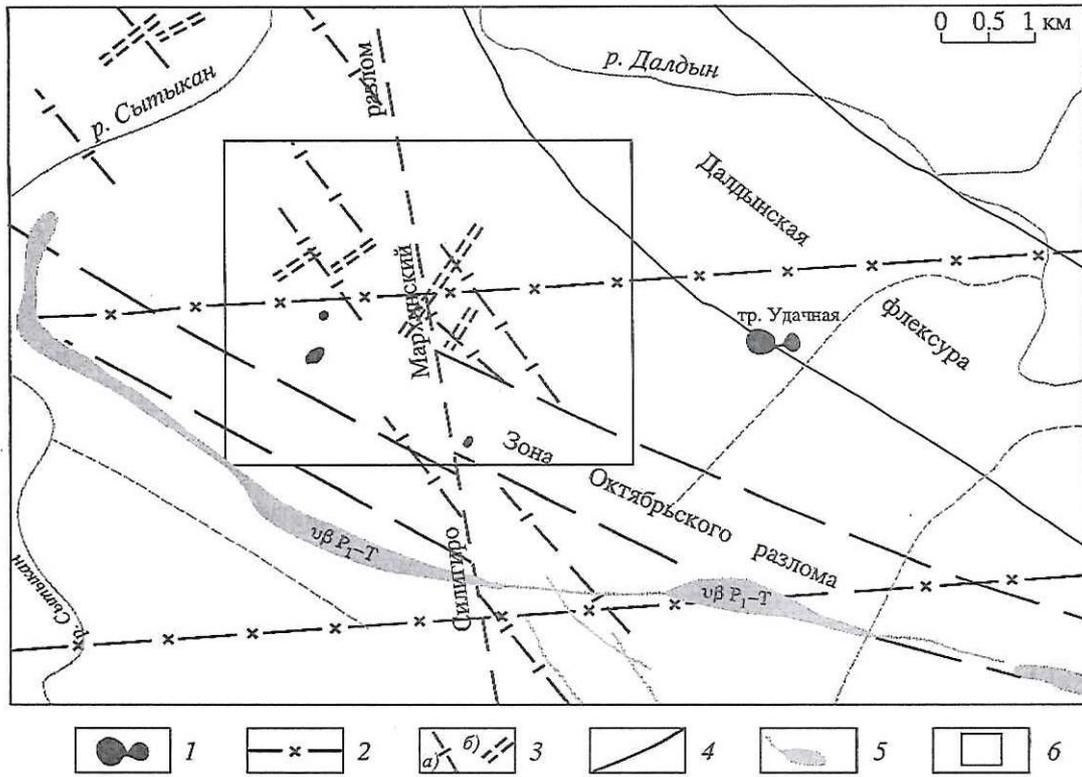
2.2.1 Гидрогеологические и гидрогеохимические особенности района кимберлитовой трубки Удачная Далдыно-Алакитского района Западной Якутии

Криогидрогеологические условия района кимберлитовой трубки Удачная описаны в работах автора [1,2,5,6,7,8,9], а также в работах Ф.Г. Атрощенко [12], А.В. Дроздова [14], С.В. Алексеева [10,11] (рис. 2.1, 2.2).

Месторождение расположено в зоне сочленения Оленёкского и Тунгусского криоартезианских бассейнов. Условная граница между бассейнами, разделяющая две литологофациальные области осадконакопления, отличающиеся между собой гидрогеологическим строением, проходит в районе месторождения алмазов по зоне Октябрьского разлома. В северной части по всем признакам гидрогеологической стратификации выделяются все водоносные комплексы от верхнекембрийского до позднепротерозойского. В соответствии с общепринятой схемой гидрогеологической стратификации в гидрогеологическом разрезе месторождения выделяется три типа вод: над-, меж- и подмерзлотные воды.

Надмерзлотные воды, как сезонные не рассматриваются.

Межмерзлотные подземные воды в районе месторождения встречаются в виде спорадических линз талых пород, расположенных на различных глубинах (30-50 м), незначительных по мощности (до 10 м) и, как правило, слабопроницаемых. При этом отмечаются закономерности приуроченности межмерзлотных вод к пониженным участкам рельефа (долины рек и ручьёв), где среди более глинистых и слабопроницаемых пород в ходе истории геологического развития региона под действием вымораживания шло концентрирование первоначально слабоминерализованных вод и при опускании их вниз по разрезу часть попадала в фильтрационные ловушки. Водовмещающими породами



1 – кимберлитовая трубка; 2 – субмеридиональные разломы Далдыно-Оленекской тектонической зоны; 3 – нарушения Вилюйско-Котуйской тектонической зоны (а), оперяющие разрывы (б); 4 – границы Далдынской флексуры; 5 – интрузии траптовых тел; 6 – центральный участок Октябрьского полигона закачки дренажных рассолов.

Рис. 2.1 Схема структурно-тектонического строения вблизи трубки «Удачная»

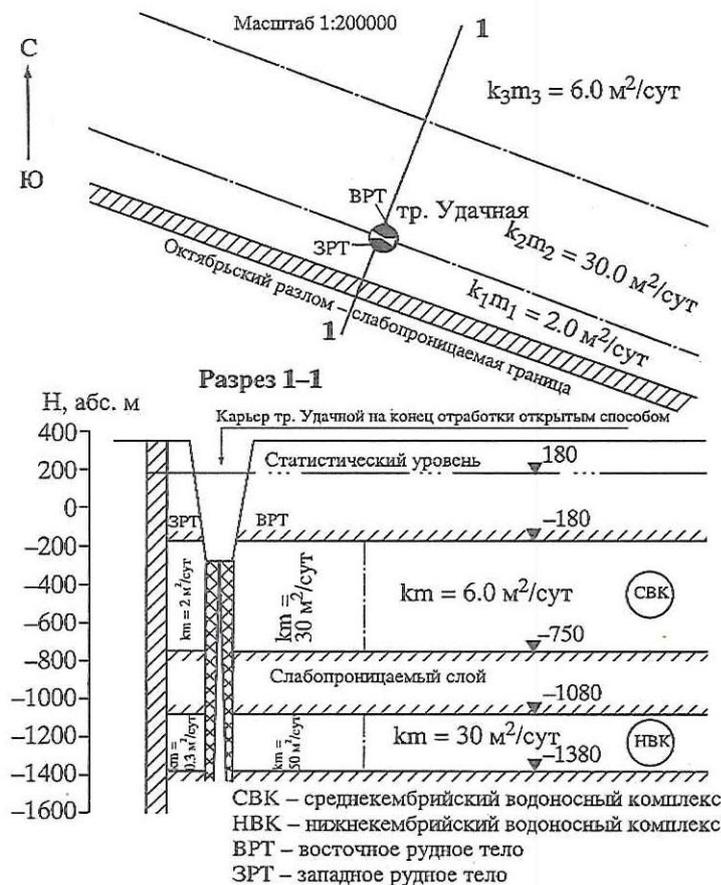


Рис. 2.2 Схематический гидрогеологический разрез трубки «Удачная»

являются как карбонатные, так и карбонатно - глинистые разности, изолированные друг от друга и ниже лежащих вод. Поэтому их уровенный режим не зависит от режима подмерзлотных вод.

Подмерзлотные воды в районе месторождения залегают сразу же под подошвой многолетнемерзлых льдистых пород и имеют напорный характер. К северу от Октябрьского разлома условно выделяется четыре водоносных комплекса в осадочных породах, а также обводненные зоны кимберлитов. Южнее зоны Октябрьского разлома в осадочных породах распространена единая слабоводоносная формация, характеризующаяся весьма низкими фильтрационными параметрами $T=0.1 \text{ м}^2/\text{сут}$, $a=n*(10-10) \text{ м}^2/\text{сут}$, единым геохимическим обликом подземных вод.

Верхнекембрийский водоносный комплекс (ВВК) приурочен преимущественно к верхней подсвите мархинской свиты к отдельным слоям карбонатных разностей. При этом в ходе геологического развития на исследуемой территории из-за различных условий осадконакопления и тектонических процессов водонасыщенные коллекторы встречаются на различных глубинах.

Подземные воды ВВК обладают незначительным напором над кровлей; пьезометрический уровень устанавливается на отметках +169 - +207,5 м. абс. Наиболее низкое положение уровня отмечается на северо-восточном фланге тр. Удачная, наиболее высокое - южнее зоны Октябрьского разлома. В северном направлении от трубки ВВК выклинивается из-за размыва пород верхнего кембрия. Суммарная эффективная мощность проницаемых слоев комплекса в естественных условиях составляет не более 15 м, коэффициент фильтрации слоев колеблется в пределах 0,1-2 м/сут, а распределенный на всю мощность комплекса не превышает сотых долей, колеблясь в пределах 0,001-0,05 м/сут. Тонкое аритмичное переслаивание карбонатных и глинистых пород комплекса привело к тому, что ВВК на обводнение карьера влияния не оказывает.

Воды комплекса представлены хлоридными кальциевыми рассолами с минерализацией от 35 до 310 г/л. При этом в рассолах, непосредственно залегающих под ММП, минерализация не превышает 50-60 г/л, а катионный состав представлен в основном натрием, кальцием и магнием примерно в равных пропорциях. Ниже залегают рассолы преимущественно кальциевого состава, минерализация которых нарастает с глубиной. Следует отметить, что при вскрытии карьером подмерзлотных вод рудного тела тр. Удачная наблюдался приток солёных вод и рассолов хлоридного натриевого состава, не характерных в целом для Далдыно-Алакитского района.

Рассолы ВВК содержат значительное количество растворенных азотно-углеводородных, преимущественно метановых, газов с величиной общей газонасыщенности от 0,01 до 0,62 м³/м³. Газонасыщенность в целом увеличивается в южном направлении.

Нижним водоупором для ВВК является приподошвенная пачка с повышенной глинистостью пород мархинской свиты мощностью от 50 до 250 м (в зависимости от количества водопродводящих и водонасыщенных слоев на отдельных участках разреза ВВК).

Среднекембрийский водоносный комплекс (СВК) приурочен к переслаивающимся глинисто-карбонатным отложениям чукукской свиты и карбонатным породам среднего отдела кембрия. При этом здесь выделяется три водоносных горизонта.

Первый водоносный горизонт отмечен в породах чукукской свиты, где его кровля залегает на отметках -130 - -340 м абс. Эффективная мощность горизонта достаточно выдержанная и составляет в среднем 95 м. Фильтрационные параметры довольно низкие, однако, в отдельных зонах водопродвиимость пластов может достигать первых единиц, составляя в среднем 0,02-0,2 м²/сут.

Второй водоносный горизонт приурочен к карбонатным отложениям лагунно-сабкховой пачки, характеризующейся высокой открытой пористостью и проницаемостью: проводимость горизонта по данным опробований колеблется в очень широких пределах - от 0,02 до 113 м²/сут.

Подшовой горизонту служат плотные, практически водоупорные породы удачнинской свиты, мощностью 70 и более метров.

Третий водоносный горизонт выделяется довольно условно и является спорадически обводненными зонами линз и прослоев кавернозно-трещиноватых доломитов удачнинской свиты. По одиночным испытаниям его проводимость не превышает 0,03 м²/сут.

В целом СВК наиболее изучен в приосевой части Далдынской флексуры, где выделяется "пласт-полоса" с повышенной проводимостью - $T > 10-35$ м²/сут.

Подземные воды СВК напорные; пьезометрический уровень в ненарушенном состоянии залегал на глубинах от +145 м до +185 м абс. Воды представлены крепкими рассолами хлоридного кальциевого состава с минерализацией 300-400 г/л.

В растворенном состоянии в рассолах содержится до 0,5 м³/м³ азотно-углеводородных газов. В рассолах также содержатся в промышленных количествах бром, бор, стронций, литий.

2.2.2 Формирование криогенной гидрогеохимической зональности Далдыно-Алакитского района (ДАР)

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

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

В настоящее время, учитывая деградацию ММП, в районе нулевая изотерма проходит на глубине 1,5 км, а по Мархинской опорной скважине, расположенной в районе кимберлитовой трубки Айхал - 1.7км [21].

При промерзании земной коры в четвертичный период сформировалась зона льдистых пород, подошва которых доходила до кровли среднекембрийского водоносного комплекса, а температура на границе лёд-рассол вымораживания опускалась до минус 40°C , что соответствует максимальной минерализации рассолов, встречаемых в горизонте - 400г/л, согласно кривой ликвидуса (рис.2.3).

Экспериментальные данные, приведенные на рис.2.3, получены автором путем разведения концентрированных (356г/л) дренажных рассолов из карьера кимберлитовой трубки Удачная льдом при его плавлении в термостатированных условиях [2].

Рассолы имеют хлоридный кальциевый состав с высокими концентрациями брома (до 6 г/л), лития (до 300мг/л), т.е. они обогащены солями с низкими эвтектиками, такими как CaCl_2 , CaBr_2 , LiBr и др., и, наоборот, обеднены солями с более высокими эвтектиками, которые отложились в льдистой зоне в виде криоэвтектик - вторичных криогенных минералов. В процессе увеличения температур они выстроились в ряд MgCl_2 - NaCl - MgSO_4 - NaHCO_3 - Na_2SO_4 - CaSO_4 - CaCO_3 . Этот ряд показывает, что в процессе промерзания водонасыщенных пород по мере уменьшения температуры происходило избирательное вовлечение солей в твердую ледовую фазу. Рассолы вымораживания, имеющие высокую плотность, опускаются на водоупоры, вытесняя к фронту промерзания, менее минерализованные и более лёгкие воды, которые, в свою очередь, вымораживаются,

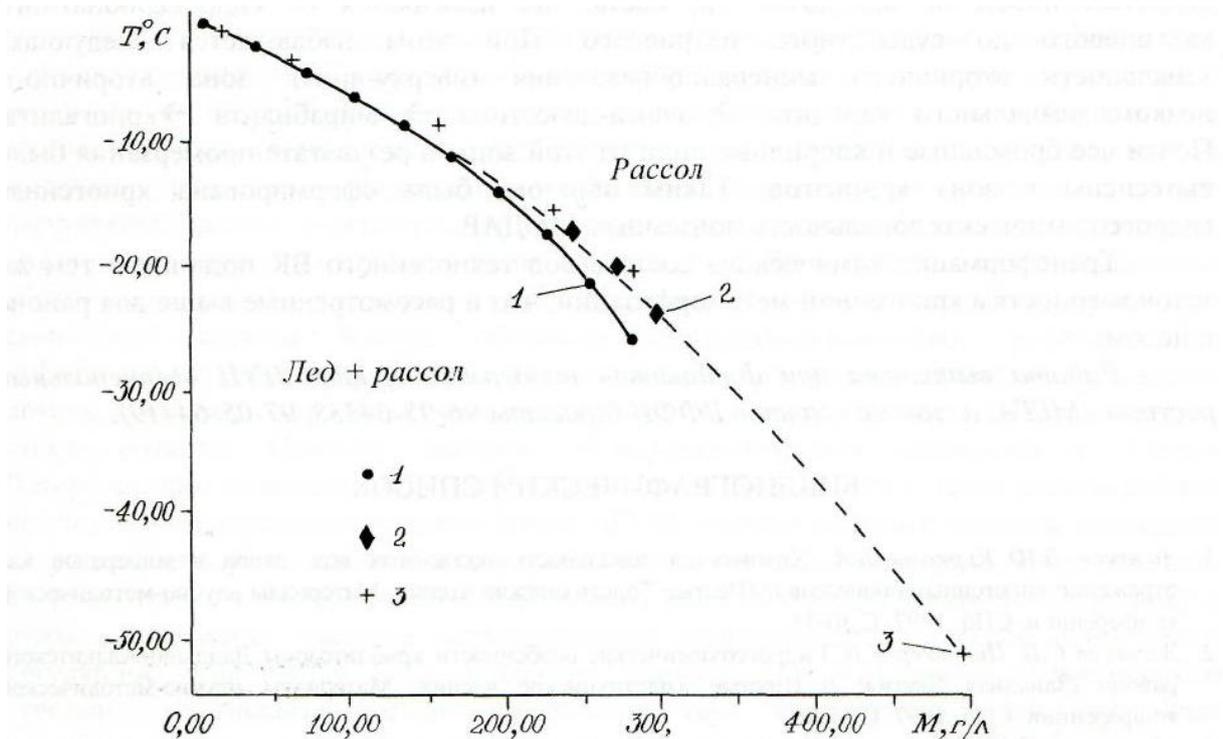


График температурной зависимости минерализации хлоридных кальциевых рассолов (кривая ликвидуса)
1 - расчетные; 2 - экспериментальные; 3 - справочные данные

Рис. 2.3. График температурной зависимости минерализации дренажных хлоридных кальциевых рассолов карьера кимберлитовой трубки «Удачная»

тяжелеют и опускаются вниз. По такой схеме совершается криогенный круговорот воды, льда и солей. Как было уже отмечено выше, процесс промерзания водонасыщенных пород сопровождается образованием криогенных напоров при фазовых переходах воды в лёд. Наибольшие криогенные напоры возникают на границе льдистых пород и водоносного горизонта. В слоистых водоносных комплексах при их промерзании, за счет разницы напоров в выше- и нижележащих горизонтах, возможно гидрорасчленение (гидроразрыв) водоупоров, вследствие чего рассолы вымораживания могут мигрировать в более глубокие водоносные горизонты. В описываемом районе под криогенным водоупором в ряде случаев встречаются линзы нефти, иногда наблюдается её самоизлив, что объясняется криогенным разрушением нефтеловушек.

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

При деградации криолитозоны на фронте льдистые породы – криопэги, последние становятся агрессивными по отношению ко льду, плавят его, тем самым разбавляют рассолы пресной водой. В итоге получается плавное уменьшение минерализации криопэгов вверх по разрезу при сохранении химического типа воды по зависимости **на рисунке 2.3**. Когда фронт оттаивания достигает зоны криоэвтектик, они плавятся, при этом растворы кристаллогидратов, близкие к насыщению, быстро стекают, дифференцируются и опресняют лед. Результатом плавления эвтектик при смешении их с криопэгами является резкая смена химического типа воды. Так, в пределах верхнекембрийского водоносного горизонта наблюдается смена хлоридных кальциевых рассолов на магниевые, что объясняется плавлением эвтектики хлористого магния. На границе с криогенным водоупором происходит заметное увеличение доли натрия в катионном составе криопэгов, что объясняется плавлением эвтектик криогалита и мирабилита, т.к. в анионном составе соленых вод возрастает концентрация сульфатов. При этом минерализация криопэгов отвечает равновесной концентрации для температуры льдистых пород на фронте их контакта и составляет 35-40 г/л при температуре минус 2°C. Это явление хорошо согласуется с зависимостью, представленной на **рисунке 2.3**. В пределах зоны льдистых горных пород наблюдается криогидрохимическая зональность льдов, поровых растворов и вторичных минералов.

В верхней части разреза находятся пресные и солоноватые льды с минерализацией до 3 г/л. Их фазовое состояние было оценено по специально разработанной автором методике **[2]**. Минерализация льдов увеличивается с глубиной, в пределах 300-метровой зоны криогенно опресненных льдистых горных пород от 0,3 до 3 г/л, состав их изменяется от гидрокарбонатного кальциевого до сульфатного натриевого. При этом наблюдается следующая зональность вторичного минералообразования (сверху-вниз): зона вторичного низкомагнезиального кальцита → гипса-целестина → мирабилита → криогалита. Почти все бромидные и хлоридные соли из льдистой зоны в результате её промерзания были вытеснены в зону криопэгов. Так была сформирована криогенная гидрогеохимическая зональность подземных вод ДАР.

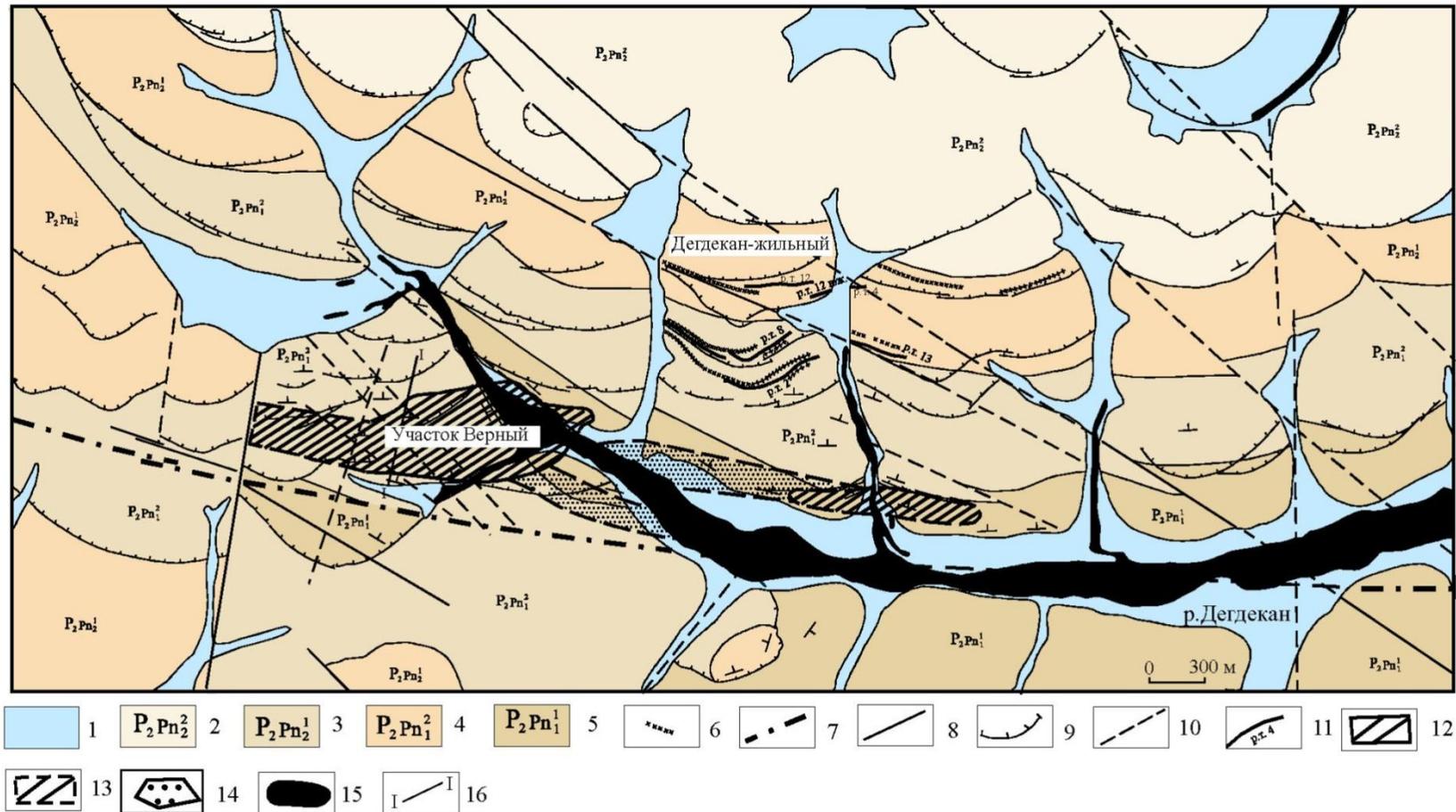
2.3 Формирование криогенной гидрогеохимической зональности месторождения Дегдекан

Пример глубокого промерзания сульфатных подземных вод, района золото-сульфидсодержащего месторождения Дегдекан рассмотрен в работе автора [3], где описаны основные закономерности формирования уникальных криогенных сульфатных магниевых подмерзлотных рассолов (минерализация до 213г/л) в бассейне реки Колыма, связанных с криогенной метаморфизацией сульфатных подземных вод как продукта окисления сульфидных рудных минералов водовмещающих горных пород.

Месторождение Дегдекан расположено в зоне (рис. 2.4) распространения сплошной континентальной мерзлоты горного типа. Для горного типа континентальной мерзлоты Северо-Востока России характерны несколько особенностей, определяющих индивидуальные параметры многолетнемерзлых пород (ММП). Наиболее важными среди них являются: высотная поясность и зависимость мощности и температур ММП от положения в рельефе, относительно низкие среднегодовые температуры пород, наличие засоленных подмерзлотных вод.

Многолетняя мерзлота имеет трехслойное строение. Верхняя, основная толща представлена типично мерзлыми горными породами. В отдельных дренированных горизонтах встречены коренные морозные породы («сухая мерзлота»). В толще мерзлых льдистых, засоленных кристаллогидратами сульфатов железа, натрия и кальция горных пород отмечаются низкотемпературные межмерзлотные высокоминерализованные (до 218 г/л) сульфатные магниевые подземные воды (криопэги), равновесные со льдом ММП при температуре горных пород минус 3°C. При более низких температурах горных пород до минус 4.8°C (эвтектика сульфата магния), возможно обнаружение рассолов с минерализацией 230г/л (эвтектическая концентрация), ниже указанной температуры будет происходить совместная кристаллизация кристаллогидратов сульфата магния и воды. Нижняя толща представляет собой отрицательно температурный горизонт, который находится в немерзлом состоянии за счет существования засоленных подземных вод с температурой замерзания ниже 0 °C. Температура горных пород, насыщенных водой с такой минерализацией при сульфатном магниевом химическом составе составляет около - 0,4 ÷ -1,2 °C.

Подземные воды на территории Дегдеканского месторождения можно подразделить на межмерзлотные рассолы и подмерзлотные солоноватые воды.



1 - четвертичные аллювиальные отложения; 2-5 - верхнепермские отложения пионерской свиты: 2-3 - средняя подсвита: 2 - глинистые алевролиты с долей песчаной примеси; 3 - глинистые алевролиты; 4 - алевролиты, глинистые алевролиты с прослоями алевритистых аргиллитов; 5 - алевритистые аргиллиты; 6 - дайки диоритовых порфиров (δπ J₃); 7 - Дегдеканский рудоконтролирующий разлом; 8 - северо-западные рудоподводящие разломы; 9 - взбросо-надвиги; 10 - второстепенные разломы; 11 - золото-сульфидно-кварцевые жилы; 12-13 - крупнообъемные рудные тела (зоны золото-сульфидно-кварцевой прожилково-вкрапленной минерализации); 12 - установленные по данным опробования; 13 - предполагаемые; 14 - область развития вкрапленной золотой минерализации; 15 - россыпи золота; 16 - линия геологического разреза

Рис. 2.4. Геолого-структурная схема Дегдеканского рудного поля

Межмерзлотные рассолы представляют собой сульфатные магниевые воды с минерализацией 74-218 г/л, с кислой реакцией среды (рН 2.8-2.9). Формирование такого химического состава подземных вод, происходило вследствие процесса окисления сульфидсодержащих пород с последующим длительным криогенным концентрированием хорошо растворимого сульфата магния почти до эвтектической концентрации 230г/л (см. табл. 1).

В зонах окисления сульфидсодержащих отложений (в частности, пирита, марказита и гидротроилита) за счет абиогенных и биогенных процессов окисления происходит сульфатизация подземных вод. Образующаяся серная кислота, растворяет хлорит, а также карбонаты щелочно-земельных металлов, что приводит к переходу в жидкую фазу SO_4 , Mg, Ca, а в конечном итоге к нейтрализации кислых растворов. При этом воды приобретают сульфатный облик с повышенными концентрациями магния. Сульфат магния характеризуется хорошей растворимостью, которая для формы $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ составляет 346 г/л при 0°C . При охлаждении сульфатных вод последовательно в соответствии с эвтектическими температурами (табл.1) сульфатных солей из раствора в лед в виде кристаллогидратов последовательно вовлекается сульфат кальция, сульфат натрия, сульфат железа, а при достижении концентраций раствора Mg и SO_4^{2-} 230 г/л с температурой минус 4.8°C в растворах образуется криоэвтектика твердый раствор ($\text{MgSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O} + \text{лед}$).

Максимальные концентрации сульфатов и магния также зафиксированы в криопэгах Наталкинского золоторудного месторождения, в бассейне реки Колыма, (температура $-0.8 \div -1.3$) при этом минерализация межмерзлотных вод достигала 157-186 г/л, а в их составе доминировали SO_4 и Mg.

Таким образом, основную роль в накоплении SO_4 и Mg^{2+} в подмерзлотных подземных водах месторождений играет промерзание горных пород (криогенное концентрирование). По своему химическому типу (табл. 2) подмерзлотные подземные воды рудной зоны месторождения Дегдекан в естественных условиях относятся к солоноватым (наиболее часто встречаемые величины минерализации 3-13 г/л до 51 г/л), очень жестким (общая жесткость до $\approx 788^\circ\text{Ж}$) сульфатным, гидрокарбонатно-сульфатным магниевым, кальциево-магниевым, магниевым-кальциевым водам с околонеutralной или слабощелочной реакцией среды (рН = 4.35-7.35).

Концентрации сульфатного иона, как основного макроаниона, варьируют от 1.2 до 40 г/л; содержания гидрокарбонатов, а особенно хлоридов существенно ниже (HCO_3 до 1.2 г/л;

Cl до 0.3 г/л). Среди макрокомпонентов доминирует магний (0.3-9 г/л), которому уступают по своим концентрациям натрий (0.16 – 0.39 г/л) и кальций (0.18 – 0.4 г/л).

В отдельных скважинах встречаются более минерализованные воды до 51.5 г/л. Такое повышение минерализации, по-видимому, связано с имеющимися подтоками межмерзлотных вод по стволам разведочных скважин. В микрокомпонентном составе подмерзлотных вод повышенные концентрации отмечены для таких элементов, как железо (до 12 г/л), марганец (до 2.3 г/л), алюминий (до 0.9 мг/л), никель (до 0.3 мг/л), мышьяк (до 0.1 мг/л).

При промерзании гидрогеологической структуры месторождения Дегдекан её исходная гидрохимическая зональность изменилась. В верхней части до 250 метров сформировалась зона пресных льдов, обогащенных криоэвтектиками - низкомагнезиальным кальцитом, гипсом, мирабилитом, содой, сульфатными железа, при этом соли по разрезу распределяются как в хроматографической колонке сверху вниз. Ниже зоны льдистых горных пород сформировалась зона криопэгов. Их минерализация и химический состав зависит от температуры на фронте промерзания, откуда наблюдается гравитационный отток крепких рассолов. Эти рассолы охлаждают нижележащие водоносные горизонты гидрогеологических структур. Неравномерность охлаждения гидрогеологической структуры привело к формированию линз межмерзлотных вод с избыточным криогенным напором и минерализацией до 218 г/л уникального сульфатного магниевого химического состава. Эвтектика сульфата магния – минус 4.8°C, эвтектическая концентрация – 230 г/л. Наличие в многолетнемерзлых породах сульфатных магниевых рассолов с минерализацией 218г/л указывает на температуру горных пород – минус 4.5°C. При температуре многолетнемерзлых пород ниже эвтектики сульфата магния – минус 4.8°C, следует ожидать засоление льда кристаллогидратами $MgSO_4$.

Микрокомпонентный состав меж- и подмерзлотных вод на территории Дегдеканского месторождения

Микрокомпонентный состав меж- и подмерзлотных вод на территории Дегдеканского месторождения																таблица 2
Элемент	Ед. измер.	скв. 463-G		скв. RC-500G			скв. RC-501G	скв. RC-502G	скв. RC-503G			скв. RC-504G				скв. RC-506G
		225-400м	190-400м	167м	300-400м	200-400м	81-84м	221м	300-400м	250-400м	200-400м	174м	300-400м	250-400м	200-400м	232м
		20.11.08	21.11.08	06.07.08	24.09.08	29.06.08	07.07.2008	09.07.2008	03.07.09	04.07.09	05.07.09	02.08.2008	23.07.09	24.07.09	24.07.09	23.07.2008
Fe	мг/л	7.3	1.0	11822	0.2	2203	13049	0.3	8.6	7.0	4.5	3.6	0.62	1.3	1.32	<0.009
Al	мг/л	0.9	0.4	<0.3	<0.04	<0.3	<0.3	<0.01	<0.08	<0.08	<0.04	<0.01	0.11	0.03	0.05	<0.04
Si	мг/л	7.4	7.4	3.6	3.7	5.4	5.0	6.2	2.8	2.2	3.3	4.5	4.8	4.5	5.1	2.5
Mn	мг/л	0.5	0.2	204	1.1	51.5	238	0.2	2.3	1.6	0.7	1.3	0.04	0.3	0.11	1.2
Co	мг/л	<0.0001	<0.0001	9.0	0.0	3.4	20.7	0.001	0.057	0.033	0.006	0.003	0.0001	0.00	0.0013	0.029
Ni	мг/л	0.009	<0.002	32.9	0.3	15.6	81.7	0.030	0.141	0.109	0.043	0.011	0.0014	0.01	0.0045	0.1
Zn	мг/л	0.016	0.011	31.8	0.040	1.1	125	0.014	0.046	0.026	0.025	0.004	0.01	0.01	0.01	<0.008
As	мг/л	0.028	0.1	<0.01	<0.001	0.1	<0.02	0.021	<0.02	<0.02	0.004	0.000	0.002	0.000	0.003	0.001
Sr	мг/л	1.5	2.2	11.7	5.7	7.6	12.8	1.0	3.7	3.9	2.7	1.5	0.40	0.63	0.41	3.2
Ba	мг/л	0.033	0.027	0.042	0.016	0.035	0.047	0.004	0.032	0.014	0.022	0.047	0.019	0.019	0.015	0.039
B	мг/л	0.020	0.013	<0.3	<0.03	<0.3	<0.6	<0.008	<0.07	<0.07	<0.03	0.228	0.007	0.007	0.005	0.075
Sc	мг/л	<0.002	<0.002	<0.09	<0.009	<0.09	<0.17	<0.002	<0.02	<0.02	<0.009	<0.002	<0.0004	<0.001	<0.0004	<0.009
Ti	мг/л	<0.002	<0.002	<0.1	<0.01	<0.1	<0.2	<0.002	<0.02	<0.02	<0.01	<0.002	<0.0006	<0.001	<0.0006	<0.01
V	мг/л	0.0080	0.0059	<0.1	<0.008	<0.1	<0.1	<0.003	<0.025	<0.025	<0.008	<0.003	0.0006	<0.001	0.0009	<0.008
Cr	мг/л	<0.002	<0.002	<0.1	<0.007	<0.1	<0.1	<0.002	<0.015	<0.015	<0.007	<0.002	<0.001	<0.0007	<0.0014	<0.007
Cu	мг/л	0.013	0.003	<0.02	<0.002	<0.02	<0.03	0.002	<0.003	<0.003	<0.002	0.027	0.003	0.004	0.02	<0.002
Ga	мг/л	<0.0002	<0.0002	<0.01	<0.001	<0.01	<0.01	<0.0002	<0.001	<0.001	<0.001	<0.0002	<0.00004	<0.0001	<0.00004	<0.001
Ge	мг/л	<0.0002	<0.0002	<0.01	<0.001	<0.01	<0.02	<0.0002	<0.002	<0.002	<0.001	<0.0002	<0.00005	<0.0001	<0.00005	<0.001
Se	мг/л	<0.002	<0.002	<0.09	<0.009	<0.09	<0.2	<0.002	<0.05	<0.05	<0.02	<0.002	<0.0005	<0.001	<0.0005	<0.009
Va	мг/л	0.033	0.027	0.042	0.016	0.035	0.047	0.004	0.032	0.014	0.022	0.047	0.019	0.019	0.015	0.039
Hg	мг/л	<0.00007	<0.00007	<0.003	<0.0003	<0.003	<0.005	<0.00007	<0.0005	<0.0005	<0.0003	<0.00007	<0.00001	0.00003	<0.00001	<0.0003
Pb	мг/л	0.0030	0.0012	<0.005	<0.0005	<0.005	<0.01	<0.0001	<0.001	<0.001	<0.0005	<0.0001	0.0003	0.0002	0.0003	<0.0005
Li	мкг/л	85.5	74.4	230	73.2	150	324	56.5	109.6	89.7	61.5	148.5	24.9	28.8	24.4	112.6
Rb	мкг/л	22.6	10.7	13.8	8.0	9.9	43.3	10.6	11.0	6.9	8.4	32.3	2.7	3.3	2.6	64.5
Y	мкг/л	0.8	0.5	276	0.1	24	277	0.0	0.3	<0.09	0.1	0.018	0.057	0.023	0.034	0.1
Zr	мкг/л	35.5	108.4	4.4	9.9	<1	<2	102.6	1029.7	873.7	116.1	0.7	0.2	1.0	2.5	16.6
Mo	мкг/л	25.6	7.3	<1	42.6	<1	<3	9.3	24.9	15.9	36.5	9.3	6.7	10.7	5.5	43.5
W	мкг/л	78.6	27.9	<1	0.2	<1	<3	0.4	15.4	17.5	46.3	0.1	21.2	12.0	9.3	58.5
Be	мкг/л	0.137	0.116	<3	<0.11	<3	<3	<0.03	<0.22	<0.22	<0.11	<0.03	0.017	<0.011	0.014	<0.11
Nb	мкг/л	<0.03	<0.03	<1	<0.12	<1	<2	<0.03	<0.25	<0.25	<0.12	<0.03	<0.006	<0.012	<0.006	<0.12
Ru	мкг/л	<0.02	<0.02	<1	<0.09	<1	<2	<0.02	<0.18	<0.18	<0.09	<0.02	<0.004	<0.009	<0.004	<0.09
Rh	мкг/л	<0.04	<0.04	<2	<0.16	<2	<3	<0.04	<0.32	<0.32	<0.16	<0.04	<0.008	<0.016	<0.008	<0.16
Pd	мкг/л	<0.03	<0.03	<1	<0.12	<1	<2	<0.03	<0.23	<0.23	<0.12	<0.03	<0.006	<0.012	<0.006	<0.12
Ag	мкг/л	<0.04	<0.04	<1	<0.15	<1	<3	<0.04	<0.29	<0.29	<0.15	<0.04	0.031	<0.015	0.012	<0.15
Cd	мкг/л	<0.03	<0.03	<1	<0.12	<1	<2	<0.03	<0.24	<0.24	<0.12	<0.03	<0.006	<0.012	<0.006	<0.12
In	мкг/л	<0.006	<0.006	<0.3	<0.025	<0.3	<0.5	<0.006	<0.05	<0.05	<0.025	<0.006	<0.001	<0.003	<0.001	<0.025
Sn	мкг/л	0.13	0.10	<2	<0.19	<2	<4	<0.05	<0.38	<0.38	<0.19	<0.05	<0.009	<0.02	0.01	<0.19
Sb	мкг/л	0.56	0.55	<1	0.54	<1	<2	2.62	2.02	2.41	2.13	0.57	0.72	1.10	0.82	4.45
Te	мкг/л	<0.09	<0.09	<4	<0.36	<4	<7	<0.09	<0.72	<0.72	<0.36	<0.09	<0.02	<0.04	<0.02	<0.36
Cs	мкг/л	1.18	1.14	2.43	1.05	1.97	1.47	0.23	1.55	1.60	2.40	0.51	0.42	0.50	0.47	0.67
La	мкг/л	0.280	0.095	4.80	<0.09	<0.9	14.73	<0.02	<0.18	<0.18	<0.09	<0.02	0.035	0.022	0.024	<0.09
Ce	мкг/л	0.714	0.246	7.51	<0.06	1.29	16.84	<0.02	<0.13	<0.13	<0.06	<0.02	0.072	0.035	0.027	<0.06
Pr	мкг/л	0.087	0.038	0.77	<0.01	0.11	1.83	<0.002	0.0700	<0.02	<0.01	<0.002	0.0100	0.0043	0.0035	<0.01
Nd	мкг/л	0.425	0.154	4.87	<0.01	0.72	9.88	<0.002	0.058	<0.02	<0.01	<0.002	0.047	0.018	0.016	<0.01
Sm	мкг/л	0.134	0.039	1.2	<0.02	0.32	1.6	<0.004	<0.04	<0.04	<0.02	<0.004	0.016	0.004	0.005	<0.02
Eu	мкг/л	0.030	0.004	0.34	<0.01	<0.1	0.56	<0.003	<0.06	<0.06	<0.01	<0.003	0.003	<0.001	0.001	<0.01
Gd	мкг/л	0.163	0.057	5.0	<0.02	0.78	6.4	<0.005	<0.04	<0.04	<0.02	<0.005	0.018	0.006	0.006	<0.02
Tb	мкг/л	0.024	0.008	1.1	<0.005	<0.05	1.4	<0.001	0.019	<0.009	<0.005	<0.001	0.002	0.001	0.001	<0.005
Dy	мкг/л	0.127	0.063	10.5	<0.01	0.52	11.8	<0.003	0.078	<0.02	<0.01	<0.003	0.012	0.004	0.003	<0.01
Ho	мкг/л	0.028	0.018	3.9	<0.004	0.36	4.3	<0.001	0.031	<0.009	<0.004	<0.001	0.002	0.001	0.001	<0.004
Er	мкг/л	0.088	0.061	17.1	<0.015	1.3	17.9	<0.004	0.048	<0.03	<0.015	<0.004	0.005	0.004	0.004	<0.015
Tm	мкг/л	0.015	0.010	2.4	<0.004	0.22	2.5	<0.001	0.028	<0.008	<0.004	<0.001	0.001	0.000	0.001	<0.004
Yb	мкг/л	0.081	0.069	12.4	<0.01	1.3	13.2	<0.003	0.069	<0.02	<0.01	<0.003	0.005	0.005	0.005	<0.01
Lu	мкг/л	0.017	0.012	2.5	<0.003	0.21	3.1	<0.001	0.038	<0.006	<0.003	<0.001	0.0005	<0.0003	0.0005	<0.003
Hf	мкг/л	0.165	0.282	<0.3	0.051	<0.3	<0.5	0.417	11.01	10.01	0.83	0.010	0.002	0.006	0.009	0.159
Ta	мкг/л	0.024	0.027	<0.5	0.168	<0.5	<1	0.014	0.282	0.189	0.062	<0.01	0.009	<0.005	0.016	<0.05
Re	мкг/л	0.011	<0.003	<0.1	<0.01	<0.1	<0.2	<0.003	<0.02	<0.02	<0.01	0.016	0.003	0.002	0.001	<0.01
Os	мкг/л	<0.003	<0.003	<0.1	<0.01	<0.1	<0.3	<0.003	<0.025	<0.025	<0.01	<0.003	<0.0006	<0.001	<0.0006	<0.01
Ir	мкг/л	<0.001	<0.001	<0.04	<0.004	<0.04	<0.1	<0.001	<0.008	<0.008	<0.004	<0.001	<0.0006	<0.0004	<0.0006	<0.004
Pt	мкг/л	<0.002	<0.002	<0.08	<0.008	<0.08	<0.2	<0.002	<0.02	<0.02	<0.008	<0.002	<0.0004	<0.0008	<0.0004	<0.008
Au	мкг/л	<0.007	<0.007	<0.3	<0.03	<0.3	<0.5	<0.007	<0.06	<0.06	<0.03	<0.007	<0.001	<0.003	<0.001	<0.03
Tl	мкг/л	0.049	0.016	<0.1	<0.01	<0.1	<0.3	0.019	<0.03	<0.03	<0.01	0.005	0.005	0.012	0.004	0.038
Bi	мкг/л	0.021	0.009	<0.3	<0.03	<0.3	<0.6	<0.008	<0.06	<0.06	<0.03	<0.008	0.004	<0.003	<0.002	<0.03
Th	мкг/л	0.247	0.177	<0.2	<0.02	<0.2	<0.5	<0.006	0.414	<0.05	0.074	<0.006	0.040	0.023	0.023	<0.02
U	мкг/л	110.98	280.57	46.5	489.86	64.9	295	195.44	302.48	270.84	110.02	1.03	45.78	45.09	43.13	387.28

2.4 Формирование криогенных ультрапресных, деминерализованных, обессоленных подземных вод Среднего Приамурья

На примере района строящегося космодрома «Восточный» [4], автором рассмотрены основные криогенные физико-химические процессы, приводящие к формированию ультрапресных, деминерализованных, обессоленных подземных вод среднего Приамурья.

Формирование химического состава подземных вод продуктивного миоцен-нижнелепестового водоносного горизонта сазанковско-белогорской свиты обусловлено особенностями климатических условий района: относительно большой мощностью зоны аэрации (более 20м); наличием многолетней мерзлоты долинного типа, реликтовой многолетней мерзлоты и глубоким сезонным промерзанием (до 4м), а также литолого-петрографическими особенностями песчаных, песчано-глинистых водовмещающих горных пород. Продуктивный водоносный горизонт сазанковско-белогорской свиты залегает непосредственно на кристаллических горных породах фундамента, представленного, главным образом, нерасчлененными архей-протерозойскими гранитами. Подземные воды продуктивного водоносного горизонта сазанковско-белогорской свиты формируются в зоне свободного водообмена и характеризуются как ультрапресные и пресные с околонейтральной (рН 6.4-8.2) реакцией среды. Гидрогеологическая карта и гидрогеологические разрезы приведены на рис. 2.5, 2.6.

По результатам исследований 2011-2013гг автором было выявлено, что химический состав подземных вод в районе космодрома «Восточный» испытывает внутри сезонные изменения.

В работе автора [4] и таблицах 3, 4, 5, 6 приведены сведения о химическом составе подземных и поверхностных вод, полученные в результате поисково-оценочных работ на подземные воды в районе космодрома «Восточный».

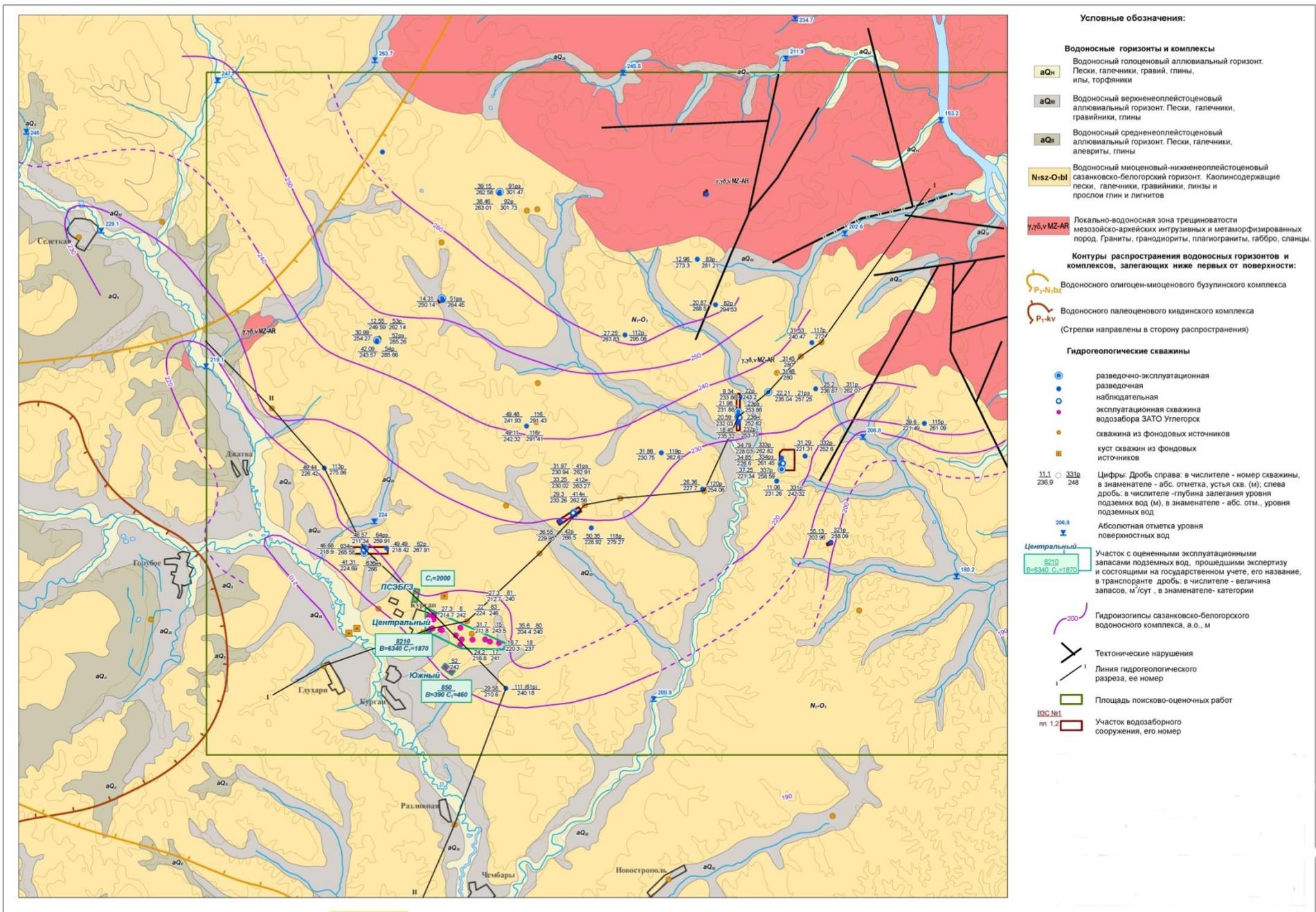


Рис. 2.5. Гидрогеологическая карта междуречья рек Зeya и Б. Пера

Обобщенные данные о качестве подземных вод на участке работ (Осень 2011г)

Водопункт	Норматив по СанПиН 2.1.4.1074-01	Ед. измер	Минимум	Максимум	Среднее	Диапазон наиболее часто встречающихся значений
Микробиологические показатели						
ОМЧ	50	КОЕ/мл	<10	120	27.3	<10
ОКБ	0	КОЕ/100мл	0	5	0.74	0
ТКБ	0	КОЕ/100мл	0	5	0.74	0
Органолептические физические показатели						
Запах	2	балл	0	3	1	0-1
Цветность	20	градус	0	55.95	12.36	0.5-16
Привкус	2	балл	0	1	0	0
Мутность	1.5	мг/л	<0.1	22.42	2.36	<0.1-1.2
Обобщенные показатели						
рН	6-9	ед. рН	5.59	9.2	7.16	6.5-7.5
Минерализация	1000	мг/л	43.31	216.95	98.11	50-100
Сухой остаток	1000	мг/л	37.6	472.4	163.8	40-120
Жесткость общ	7	°Ж	0.1	2	0.51	0.1-0.5
Окисляемость	5	мгО/л	<0.25	5.57	1.76	0.8-2.0
Нефтепродукты	0.1	мг/л	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005
ПАВ	0.5	мг/л	<0.025	<0.025	<0.025	<0.025
Фенольн. инд.	0.25	мг/л	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005
Общий химический состав						
НСО ₃	-	мг/л	<6	152.5	28.53	<6-35
Сl	350	мг/л	0.4	35.77	5.57	1-8
SO ₄	500	мг/л	<1	46.5	2.86	<1-3
NO ₃	45	мг/л	<0.1	49.5*	2.42	<0.1-2
NO ₂	3	мг/л	<0.003	0.23	0.018	<0.003-0.02
Na	200	мг/л	3.03	224.42	16.42	4-16
К	-	мг/л	<0.5	6	0.94	<0.5-1.5
Ca	-	мг/л	<0.5	22	4.68	<0.5-5.0
Mg	-	мг/л	<0.25	14.2	2.43	<0.25-2.0
NH ₄	2	мг/л	<0.05	3.1*	0.41	<0.05-0.3
Санитарно-токсикологические и органолептические показатели						
B	0.5	мг/л	< 0.001	0.007	0.002	<0.001-0.003
Al	0.5	мг/л	0.002	1.21	0.12	0.005-0.06
Si	10	мг/л	1.69	21.65	8.60	3-7 и 9.5-15
Cr	0.05	мг/л	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001
Mn	0.1	мг/л	<0.0005	0.24	0.029	<0.0005-0.03
Fe	0.3	мг/л	<0.05	6.58	0.71	<0.05-0.9
Co	0.1	мг/л	< 0.0001	0.033	0.002	<0.0001-0.002
Ni	0.1	мг/л	< 0.0005	0.012	0.002	<0.0005-0.002
Cu	1	мг/л	< 0.0004	0.060	0.013	<0.0004-0.006
Zn	5	мг/л	< 0.0007	0.200	0.043	<0.0007-0.05

As	0.05	мг/л	< 0.00005	0.136	0.006	<0.00005-0.003
Se	0.01	мг/л	< 0.0003	< 0.0003	< 0.0003	< 0.0003
Br	0.2	мг/л	< 0.01	0.030	< 0.01	< 0.01
Sr	7	мг/л	0.032	0.178	0.064	0.03-0.06
Ba	0.1	мг/л	0.004	0.073	0.023	0.006-0.02
Hg	0.0005	мг/л	< 0.00001	< 0.00001	< 0.00001	< 0.00001
Pb	0.03	мг/л	<0.0005	0.014	0.0017	<0.0005-0.002
Li	0.03	мг/л	0.0003	0.0534	0.0027	0.0005-0.002
Be	0.0002	мг/л	< 0.00001	0.00022	0.00002	0.000005-0.000015
Mo	0.25	мг/л	<0.0025	0.0469	<0.0025	<0.0025
Cd	0.001	мг/л	<0.00005	0.00007	<0.00005	<0.00005
Sb	0.05	мг/л	0.00001	0.00134	0.00014	0.00001-0.00007
F	1.5	мг/л	<0.1	0.59	0.17	<0.1-0.25
Линдан	0.0001	мг/л	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001
ДДТ	0.0001	мг/л	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001
2.4-Д	0.001	мг/л	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001

В результате выполнения работ по оценке внутри сезонного изменения качества подземных вод было выявлено, что в зимний период (февраль-март 2012г) подземные воды на всей площади поисково-оценочных работ (междуречье рек Зeya и Б. Пера (рис. 2.1)) представлены деминерализованными подземными водами (таблица 2.4).

Таблица 2.5

Обобщенные данные о химическом составе подземных вод при зимнем опробовании эксплуатационных скважин

Показатель	Норматив по СанПиН 2.1.4.1074-01	Ед. измер	минимум	максимум	среднее
Микробиологические показатели					
ОМЧ	50	КОЕ/1мл	<10	<10	<10
ОКБ	0	КОЕ/100мл	0	0	0
ТКБ	0	КОЕ/100мл	0	0	0
Органолептические физические показатели					
Запах 20	2	балл	0	1	0
Запах 60	2	балл	0	1	0
Цветность	20	градус	<1	23.8	2.23
Мутность	1.5	мг/л	<0,1	7.94	<0,1
Обобщенные показатели					
рН	6-9	ед. рН	6.27	8.5	7.17
Сухой остаток	1000	мг/л	<1	10.4	<1
Жесткость общ	7	°Ж	0.3	1.9	0.62
Окисляемость	5	мгО/л	1	9.2	4.44
Общий химический состав					

Cl	350	мг/л	4.5	10.4	6.09
SO4	500	мг/л	1.9	4.25	2.73
NO3	45	мг/л	0.07	5.2	0.90
NO2	3	мг/л	<0,003	0.03	0.005
NH4	2	мг/л	<0,05	0.4	0.08
Санитарно-токсикологические и органолептические показатели					
B	0.5	мг/л	0.0012	0.0035	0.0021
Al	0.5	мг/л	0.0014	0.0416	0.0074
Si	10	мг/л	7.36	15.44	11.92
V	0.1	мг/л	0.0001	0.0025	0.0012
Cr	0.05	мг/л	< 0,0005	< 0,0005	< 0,0005
Mn	0.1	мг/л	0.0003	0.39	0.09
Fe	0.3	мг/л	< 0,01	0.75	0.15
Co	0.1	мг/л	< 0,00005	0.0082	0.0009
Ni	0.1	мг/л	< 0,0005	0.0122	0.0021
Cu	1	мг/л	< 0,0001	0.0260	0.0040
Zn	5	мг/л	0.0012	0.781	0.080
As	0.05	мг/л	< 0,00005	0.0019	0.0007
Se	0.01	мг/л	< 0,0002	< 0,0002	< 0,0002
Br	0.2	мг/л	< 0,005	< 0,005	< 0,005
Sr	7	мг/л	0.032	0.144	0.064
Ba	0.1	мг/л	0.004	0.050	0.019
Hg	0.0005	мг/л	< 0,00001	< 0,00001	< 0,00001
Pb	0.03	мг/л	< 0,00001	0.00300	0.00056
Li	0.03	мг/л	0.00040	0.01400	0.00200
Be	0.0002	мг/л	< 0,000001	0.000020	0.000011
Mo	0.25	мг/л	0.000090	0.004700	0.000660
Cd	0.001	мг/л	< 0,000003	0.00006	0.00001
F	1.5	мг/л	<0,02	0.5	0.14
Линдан	0.0001	мг/л	<0,0001	<0,0001	<0,0001
ДДТ	0.0001	мг/л	<0,0001	<0,0001	<0,0001
2.4-Д	0.001	мг/л	<0,001	<0,001	<0,001

В **таблице 2.6** представлены результаты опробования подземных вод типа «верховодка» в зоне аэрации водоносного горизонта сазанковско-белогорской свиты, полученные при выполнении инженерно-геологических изысканий на объекте.

Таблица 2.6

Обобщенные данные о составе подземных вод зоны аэрации на участке работ

Показатель	Норматив по СанПиН 2.1.4.1074-01	Ед. измер	минимум	максимум	среднее
Обобщенные показатели					
рН	6-9	ед. рН	6.8	7.6	7.28
Сухой остаток	1000	мг/л	90.2	367.4	202.51
Жесткость общ	7	°Ж	0.6	3.2	1.39
Общий химический состав					
HCO ₃	-		48.8	134.2	82.19
Cl	350	мг/л	7.09	39.1	22.47
SO ₄	500	мг/л	1	163.2	52.31
NO ₃	45	мг/л	0.002	1.7	0.79
NO ₂	3	мг/л	<0,003	1	0.48
Na	200	мг/л	3.22	106	36.30
Ca	-	мг/л	4.4	32	14.49
Mg	-	мг/л	2.4	21.6	8.03
NH ₄	2	мг/л	0.7	3.9	2.91
Органолептические показатели					
Fe ²⁺	0.3	мг/л	2.2	8	4.38
Fe ³⁺	0.3	мг/л	0.03	15.2	6.67

Как видно из таблицы 2.6, в зоне аэрации продуктивного водоносного горизонта подземные воды типа «верховодка» имеют значительно повышенную минерализацию, они обогащены ионами железа и аммония в сверхнормативных концентрациях.

В таблице 2.7 приведен химический состав поверхностных вод в рассматриваемом районе.

Таблица 2.7

Обобщенные данные о составе поверхностных вод на участке работ

Показатель	Норматив по СанПиН 2.1.4.1074-01	Ед. измер	минимум	максимум	среднее
Микробиологические показатели					
ОКБ	0	КОЕ/100мл	626.6	-	-
ТКБ	0	КОЕ/100мл	310	-	-
Физические органолептические показатели					
Запах 20	2	балл	1	2	-
Запах 60	2	балл	0	-	-
Цветность	20	градус	315.32	-	-

Мутность	1.5	мг/л	4.38	-	-
Обобщенные показатели					
рН	6-9	ед. рН	5.65	7.5	6.33
Минерализация	1000	мг/л	40.07	231.19	85.56
Сухой остаток	1000	мг/л	35.2	202.4	77.45
Жесткость общ	7	°Ж	0.2	2.1	0.6
Окисляемость	5	мгО/л	1.92	32	8.91
Нефтепродукты	0.1	мг/л	<0.005	-	-
Общий химический состав					
НСО ₃	-	мг/л	24.4	158.6	58.78
Сl	350	мг/л	0.4	4	1.72
SO ₄	500	мг/л	0.87	23.78	3.87
NO ₃	45	мг/л	0.23	1.56	0.72
NO ₂	3	мг/л	<0.01	0.05	<0.01
Na	200	мг/л	4	14	7.95
K	-	мг/л	0.3	1.3	0.75
Ca	-	мг/л	2.81	36.07	7.54
Mg	-	мг/л	0.73	3.65	2.72
NH ₄	2	мг/л	<0.3	4.14	0.62
Санитарно-токсикологические и органолептические показатели					
B	0.5	мг/л	< 0.001	0.0034	0.0014
Al	0.5	мг/л	0.0009	0.0895	0.0232
Si	10	мг/л	2.87	13.07	8.98
V	0.1	мг/л	0.0002	0.0019	0.0007
Cr	0.05	мг/л	< 0.001	< 0.001	< 0.001
Mn	0.1	мг/л	0.004	8.36	0.94
Fe	0.3	мг/л	<0.01	23.98	2.80
Co	0.1	мг/л	< 0.00005	0.0034	0.0007
Ni	0.1	мг/л	< 0.0005	0.0079	0.0016
Cu	1	мг/л	< 0.0004	0.0009	< 0.0004
Zn	5	мг/л	< 0.0006	0.0068	0.0019
As	0.05	мг/л	0.0003	0.0081	0.0019
Se	0.01	мг/л	< 0.0002	< 0.0002	< 0.0002
Br	0.2	мг/л	< 0.01	< 0.01	< 0.01
Sr	7	мг/л	0.03	0.18	0.07
Ba	0.1	мг/л	0.004	0.055	0.018
Hg	0.0005	мг/л	< 0.00002	< 0.00002	< 0.00002
Pb	0.03	мг/л	0.00004	0.00156	0.00029
Li	0.03	мг/л	0.0004	0.0022	0.0014
Be	0.0002	мг/л	<0,000005	0.000021	0.000010
Mo	0.25	мг/л	0.00003	0.00033	0.00013
Cd	0.001	мг/л	< 0.00001	0.00002	< 0.00001
F	1.5	мг/л	<0.19	<0.19	<0.19
Линдан	0.0001	мг/л	<0.0001	-	-
ДДТ	0.0001	мг/л	<0.0001	-	-
2.4-Д	0.001	мг/л	<0.001	-	-

Как видно из **таблицы 2.7**, поверхностные воды имеют значительно повышенную минерализацию, обогащены ионами железа, аммония имеют повышенную цветность.

Месторождения деминерализованных подземных вод в литературе не описаны. В настоящей работе рассматриваются физико-химические процессы криогенной метаморфизации подземных вод, приводящие к их деминерализации, обессоливанию.

Основным физико-химическим процессом, приводящим к деминерализации подземных вод, является процесс фазового перехода воды (жидкость – твердое состояние) в зоне аэрации.

Деминерализация подземных вод в районе исследований происходит благодаря: наличию в многолетней мерзлоте долинного типа мощностью до 20м; реликтовой многолетней мерзлоте на водоразделах; глубокому сезонному промерзанию (до 4м) и оттаиванию деятельного слоя. Сезонная мерзлота на территории строящегося космодрома существует 7-8 месяцев в году и полностью оттаивает к началу августа, обеспечивая относительно свободную инфильтрацию атмосферных осадков лишь в ограниченный период времени (август-октябрь). В период промерзания деятельного слоя важное значение приобретают мерзлотно-гидрогеохимические процессы, приводящие к криогенному высаливанию (опреснению) воды в зимнее время в деятельном слое и в зоне реликтовой мерзлоты (возможны перелетки) с дифференциацией ультрапресного льда и раствора вымораживания, составляющего доли масс% от льда. В летний период наблюдается вынос вещества (растворение криосолей (криоэвтектик) и растворов вымораживания) из деятельного слоя талыми и атмосферными водами в изолированные мерзлотой долинного типа долины рек и ручьев, при этом зона интенсивного водообмена ограничена мощностью деятельного слоя, а поверхность сезонно-мерзлых пород и реликтовой мерзлоты служит водоупором. Питание подземных вод ультрапресными водами происходит за счет деградации льда нижней части деятельного слоя и инфильтрации атмосферных осадков в периоды (июль-октябрь) полной оттайки сезонной мерзлоты. Именно по такому механизму происходит ультра опреснение, деминерализация подземных вод верхней части гидрогеологического разреза космодрома «Восточный».

В летнее время при таянии сезонной мерзлоты в деятельном слое все растворимые соли (как осадившиеся в виде кристаллогидратов (криоэвтектик) и сконцентрированные в растворах вымораживания в период промерзания) переходят в свободную гравитационную воду и в летний паводок смываются в долины рек. На стадии протаивания в приповерхностных условиях происходит интенсивное физико-химическое преобразование вещества: фазовое превращение воды, сопровождающееся растворением и выщелачиванием водовмещающих пород, в том числе и органических соединений;

окисление компонентов и их комплексообразование. Существенную роль в период оттаивания играют процессы криогенного высаливания. При замерзании природных растворов соли выпадают в осадок в виде кристаллогидратов по эвтектикам (температурные точки) [5] и концентрируются в виде растворов вымораживания, а при оттаивании переходят в свободную воду, но не полностью: наиболее труднорастворимые соединения, в основном карбонаты, остаются в горной породе. В итоге в составе талых вод увеличивается процентное содержание хорошо растворимых солей, в частности, хлоридов натрия и кальция.

Выводы:

1. Формирование деминерализованных подземных вод района космодрома «Восточный» происходит в результате процессов криогенного самоочищения (фазовый переход воды) подземных вод в зоне аэрации;
2. Подземные деминерализованные воды продуктивного водоносного горизонта сазанковско-белогорской свиты питаются деминерализованным талым льдом, а минерализованные растворы вымораживания (верховодка, [таблица 2.3](#)) стекают в долины рек и ручьев с многолетней мерзлотой долинного типа ([таблица 2.4](#)).
3. Атмосферные осадки минерализуются в почвенном профиле, теряют кислород, обогащаются железом, марганцем, аммонием, вымораживаются, талый лед питает водоносный горизонт, а растворы вымораживания стекают в ручьи.

2.5 Формирование химического состава подземных вод криогенной зоны окисления сульфидных минералов (на примере Норильского промрайона)

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

Методической основой указанных работ являются: «Методические рекомендации по оценке и подсчету материальных ценностей государственного резерва – запасов концентратов обогатительного производства сульфидных медно-никелевых месторождений Норильского промышленного района», рекомендованными к применению Протоколом Экспертно-технического совета ФБУ «ГКЗ» от 05.12.2013г, в разработке которых автор принимал участие.

Согласно «Методических рекомендаций по оценке и подсчету материальных ценностей...», объектами исследования вещества хранилищ рудных сульфидных

концентратов обогатительного производства сульфидных медно-никелевых месторождений Норильского промышленного района являются:

- 1) твердая окисленная и не окисленная, нерастворимая водой часть хранилищ;
- 2) засоленный сульфатами рудных элементов лед в мерзлой части хранилища;
- 3) отрицательно температурные рудные рассолы (криопэги) таликовых зон, которые могут мигрировать в породы, слагающие ложе хранилища.

При опробовании интервалов концентрата хранилищ различного агрегатно-фазового состояния, необходимо учитывать наличие водорастворимых солей металлов во влаге, в том числе, и в линзах льда, имеющих в полезной толще.

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

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

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

Формированию таликовых зон способствует также экзотермический (с выделением тепла) характер реакций окисления рудных сульфидов. Водоупором для криопэгов являются льдистые горные породы с температурой ниже эвтектических характеристик преобладающей сульфатной соли рассола, например, для рассола CuSO_4 , FeSO_4 водоупором будет изотерма минус 1.8°C , а рассола ZnSO_4 - минус 6.5°C . С учетом перечисленных факторов, объектами исследования вещества хранилищ рудных сульфидных концентратов для оценки запасов концентратов обогатительного

производства сульфидных медно-никелевых месторождений Норильского промышленного района являются: 1) твердая окисленная и не окисленная, нерастворимая водой часть хранилища, включая основные криогенные (рис. 2.7, 2.8, 2.9) сульфаты меди, никеля, кобальта ($\text{Cu}(\text{OH})\text{SO}_4$, $\text{Ni}(\text{OH})\text{SO}_4$, $\text{Co}(\text{OH})\text{SO}_4$); 2) засоленный сульфатами рудных элементов лед в мерзлой части хранилища; 3) отрицательно температурные рудные воды (криопэги) таликовых зон, которые могут мигрировать в породы, слагающие ложе хранилища (рис. 2.10, 2.11).

Процессы разубоживания и концентрирования рудных элементов при окислении сульфидных минералов хранилищ концентратов в криолитозоне характеризуются следующими особенностями: 1) при отрицательно-температурном окислении сульфидных минералов хранилищ в водах и концентратах происходит криогенная метаморфизация химического состава вод, ведущая к концентрированию сульфатов солей тяжелых металлов в незамерзающей воде и образованию их криоэвтектик во льду в зависимости от температуры охлаждения воды (таблица 2.7), опреснению льда относительно исходных вод и формированию более минерализованных сульфатных по анионному составу вод с преобладанием в катионном составе рудных элементов (железо, медь, никель, цинк) как наиболее растворимых солей с растворимостью до эвтектических концентраций (таблица 7). При этом наблюдается обеднение состава подземных вод кальцием за счет образования низкомагнезиального криокальцита с выделением углекислого газа вследствие разложения гидрокарбоната кальция; 2) при промерзании концентратов заметно активизируются процессы кислотного разложения сульфидов вследствие образования серной кислоты как продукта окисления и ее концентрирования при вымораживании до высоких концентраций по кривой ликвидуса для индивидуальных солей. Эвтектика серной кислоты -78°C , т.е. при реальных температурах многолетнемерзлых пород кислота всегда будет накапливаться в растворе вымораживания, а контактируя с сульфидными минералами, разлагать их с выделением сероводорода; 3) продукты окисления сульфидных минералов зимой накапливаются в деятельном слое в виде криогидратов сульфатных солей, состав которых приведен в таблице 2.7, образуя вторичную зональность сульфатных солей тяжелых металлов (в направлении понижения температуры эвтектик) – $\text{Cu} \rightarrow \text{Fe} \rightarrow \text{Co} \rightarrow \text{Zn} \rightarrow \text{Cd}$. Исключение составляет сульфат кадмия, который накапливается в растворе вымораживания, так как эвтектика этой соли - -16°C и редко достигается в природных условиях. Промерзание и оттаивание хранилищ сульфидного концентрата, формирование в них льда не сводится только к фазовым переходам воды, а сопровождается сложными физико-химическими процессами. Между



Рис. 2.7. Криогенные соли – основные сульфаты меди и никеля в зоне окисления концентрата



Рис. 2.8. Зональность криогенных солей зоны окисления концентрата. Белый цвет – основной сульфат железа, коричневый – гидроксиды Fe, зеленый – основной сульфат Cu, Ni



Рис. 2.9. Криогенное высаливание сульфата меди



Рис. 2.10. Сульфатная медно – никелево - кальциевая вода (минерализация 5,2 г/л, рН 5.5)

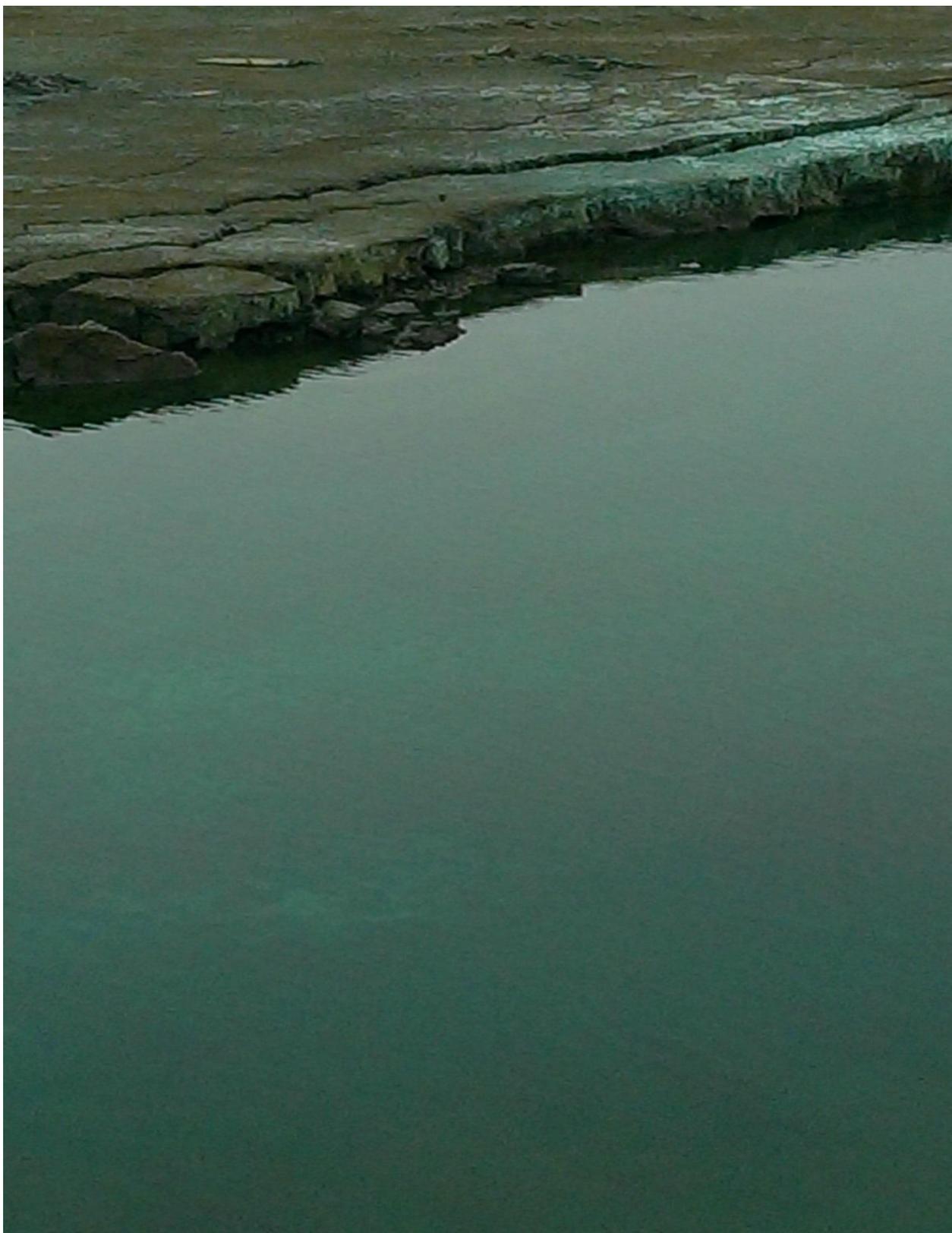


Рис. 2.11. Зеленовато-голубая вода сульфатная никеле-медная вода в зоне окисления концентрата (минерализация 6.7 г/л, рН – 4.5)

незамерзшей водой и льдом существует динамическое равновесие. При понижении температуры хранилищ концентратов в зимнее время количество незамерзшей воды уменьшается, а концентрация солей в ней возрастает. По мере достижения температуры раствора эвтектических точек (таблица 8) начинается совместная кристаллизация солей и льда; при этом минерализация раствора вымораживания увеличивается согласно кривой ликвидуса и индивидуальна для каждой соли. В многокомпонентных системах, каковыми являются минерализованные воды, эвтектические точки (таблица 8) могут несколько смещаться в ту или иную сторону от данных для однокомпонентных систем, однако последовательность садки солей при этом сохраняется.

Таблица 2.8

Эвтектические концентрации ($C_э$) и температуры ($T_э$) в сульфатных и гидрокарбонатных водно-солевых системах

Состав раствора	$T_э, C^0$	$C_э, г/л, г/кг^*$	Твердая фаза (эвтектика)
Na_2SO_4	-1.2	42	лед + $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$
$CuSO_4$	-1.6	234*	лед + $CuSO_4 \cdot 5H_2O$
$FeSO_4$	-1.824	263*	лед + $FeSO_4 \cdot 7H_2O$
Na_2CO_3	-2.1	61	лед + $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$
$NaHCO_3$	-2.33	66.7	лед + $NaHCO_3$
$CoSO_4$	-2.7	232	лед + $CoSO_4 \cdot 7H_2O$
$MgSO_4$	-4.8	229	лед + $MgSO_4 \cdot 12H_2O$
$KHCO_3$	-5.43	204	лед + $KHCO_3$
$ZnSO_4$	-6.55	665*	лед + $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$
$CdSO_4$	-16.8	754	лед + $CdSO_4 \cdot 8/3H_2O$

Раствор вымораживания обогащается солями тяжелых металлов с низкими эвтектиками.

При повышении температуры засоленного льда, растворение сульфатных солей тяжелых металлов происходит в порядке, обратном их кристаллизации (табл. 2.7). В зависимости от температуры охлаждения рудных растворов их химический состав носит достаточно пестрый характер, однако общая направленность криогенной метаморфизации их химического состава, как правило, сохраняется.

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

На основе анализа материалов и карт схем распространения многолетней мерзлоты сибирского типа (например, ярославский криогенез) на европейской части России, приведенных в работе [24], в настоящей главе методом аналогий с формированием гидрохимической зональности ДАР западной Якутии (не оттаявшая криолитозона), рассмотренной ранее и гидрохимической зональностью района Коршуновского

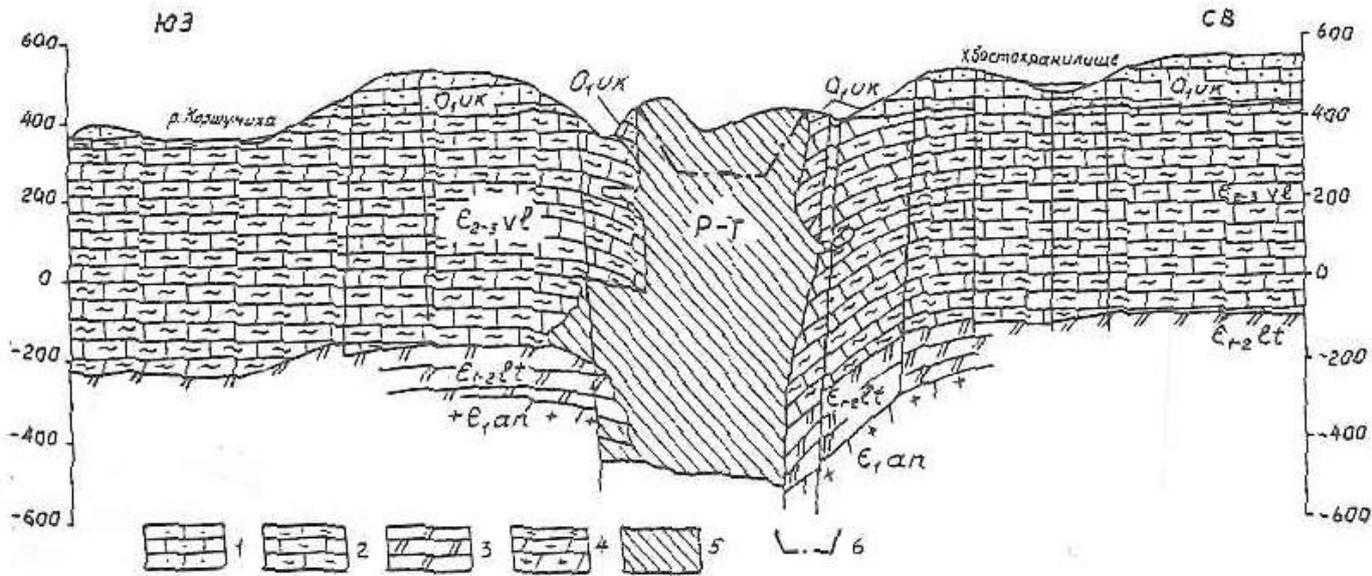
железорудного месторождения Иркутской области (оттаявшая криолитозона), обосновывается гидрохимическая зональность подземных вод Восточно-Европейской (Русской) платформы до глубины 200-300м, криогенно-измененной в процессе формирования и деградации ММП. Гидрохимическая зональность района Коршуновского железорудного месторождения подробно описана в главе 31, в написании которой автор принимал участие, книги В.А. Мироненко и В.Г. Румынина «Проблемы гидрогеоэкологии» [22] и приведена на рис. 2.12.

Представленная на рис.2.12. гидрохимическая зональность района сформировалась благодаря глубокому промерзанию геологической среды в четвертичный период и последующей деградацией ММП. При промерзании геологического разреза сформировалась криогенная зональность: зона пресных льдов (гидрокарбонатные воды); зона засоленного кристаллогидратами сульфатных солей льда (сульфатные воды) и зона криопэгов (хлоридные воды) и переходные зоны от различных типов вод (гидрокарбонатно-сульфатные, сульфатно-хлоридные и др.). Химический состав подземных вод, образовавшихся после деградации ММП, а, следовательно, сформировавшаяся гидрохимическая зональность не зависит от литологического состава водовмещающих горных пород, так как криогенная дифференциация химического состава подземных вод произошла в горных породах одного возраста и литологического состава (верхоленская свита кембрия).

При палеогидрогеологической реконструкции Русской платформы принимается, по объектам – аналогам, что глубина формирования и деградации ММП соответствует мощности зоны активного водообмена обусловленной криогенной трещиноватостью водонасыщенных горных пород при их промерзании.

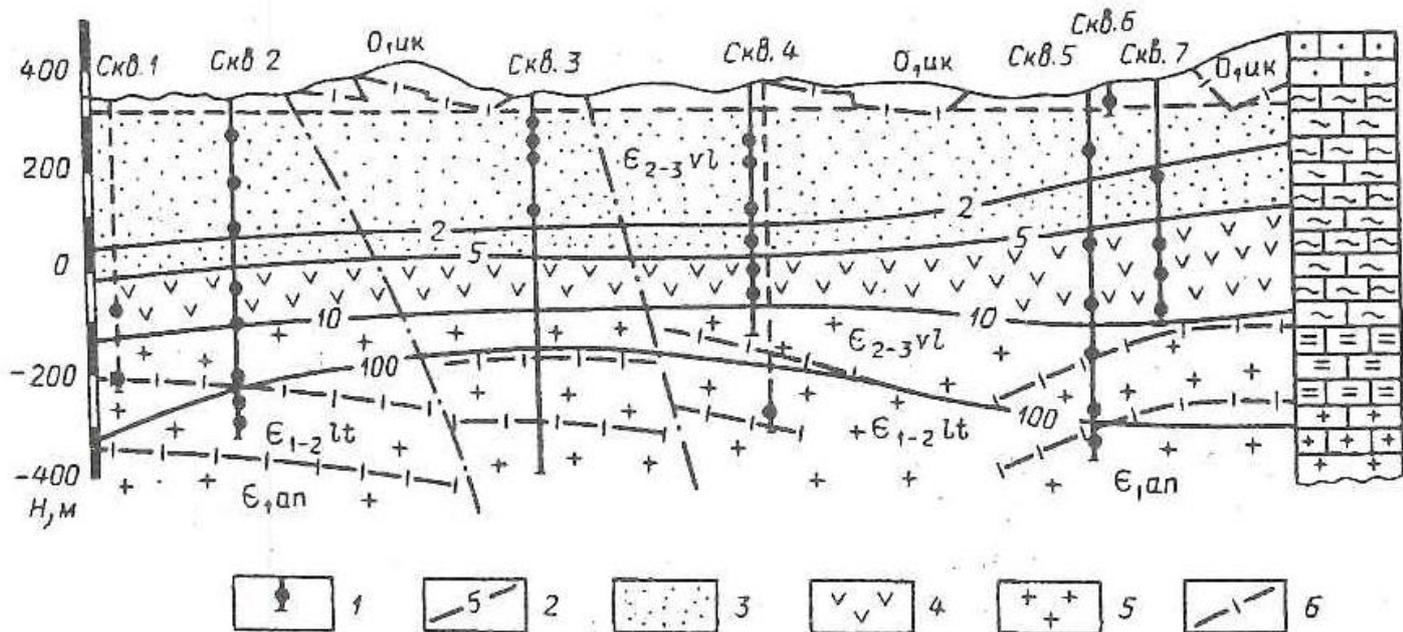
Мощность зоны пресных вод соответствует мощности льдистых горных пород. Зона пресных вод включает (сверху-вниз) гидрокарбонатные и сульфатные подземные воды, а зона соленых хлоридных вод соответствует зоне криопэгов, в которых минерализация возрастает с глубиной при сохранении гидрохимического типа вод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

В.А. Кирюхин в работе [18] утверждал, что образование и последующая деградация ММП обусловили крутой поворот в эволюции подземной гидросферы. Это касается в первую очередь месторождений пресных подземных вод, которые сформировались в послеледниковое и межледниковое время. В работе [27] Ферронского В.И., Полякова В.А на основе изучения изотопного состава воды обосновывается, что зона пресных вод – результат промерзания и оттаивания геологического разреза в четвертичный период.



1 — доломитизированные известняки, 2 — глинистые известняки, мергели, аргиллиты, 3 — доломиты, 4 — известняки и доломиты с прослоями солей, 5 — рудоносные породы.

Рис. 2.12. Схема гидрохимической зональности Коршуновского месторождения



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

Рис. 2.13. Схематичный геолого-структурный разрез Коршуновского железорудного месторождения

Выводы

1) При промерзании гидрогеологических структур их первичная гидрогеохимическая

зональность изменяется на криогенную. В верхней части гидрогеологического разреза (200-400 метров и более) формируется зона пресных льдов, обогащённых вторичным кальцитом, гипсом, содой, другими сульфатными солями, редко, криогалитом, при этом соли по разрезу распределяются как в хроматографической колонке сверху вниз в соответствии с их эвтектиками;

2) Ниже зоны льдистых горных пород формируются криопэги. Их минерализация и химический состав зависят от температуры на границе с зоной льдистых горных пород или фронте промерзания по зависимости: для минерализации криопэгов - кривая ликвидуса (рис.1), для химического состава криопэгов - таблица эвтектических концентраций (табл.1);

3) Отток крепких рассолов от фронта промерзания контролируется гравитационным фактором, а также избыточным криогенным напором, возникающем при образовании льда, объём которого на 9 % больше объёма исходной воды. В результате наведения криогенной трещиноватости и возникновения криогенных напоров, вызывающих гидроразрыв водоупоров, последние теряют свои водоупорные свойства и разрез становится проницаемым на всю глубину;

4) При деградации многолетней мерзлоты формируется зона пресных вод. Гидрогеохимическая зональность подземных вод образуется за счёт плавления криэвтектик индивидуалтных солей в соответствие с таблицей №1 и регулируется гравитационным фактором.

5) Криогидратные точки (эвтектики) необходимо использовать как палеотермометры гидрохимических условий промерзания гидрогеологических структур при палеогидрогеологических реконструкциях.

Список литературы к главе 2

1. Абрамов В.Ю., Атрощенко Ф.Г., Соловейчик К.А. Криогенная метаморфизация промышленных стоков – путь к управлению их составом при утилизации (на примере алмазодобывающих предприятий АО "Алмазы России – Саха") / Записки ЛГИ, VIII Толстихинские чтения: Материалы конф. – СПб., 1999. - С. 95-99.

2. Абрамов В.Ю., Атрощенко Ф.Г., Потапов А.А., Хархордин И.Л., Павлов В.А. О методике оценки фоновой засоленности и фазового состояния воды многолетнемерзлых пород (на примере Октябрьского полигона захоронения дренажных рассолов). Записки ЛГИ, IX Толстихинские чтения: Материалы конф. – СПб., 2000г. - С. 80-84.

3. Абрамов В.Ю., Вавичкин А.Ю., Щипанский А.А., Апанасенко Д.С. Криогидрогеохимические условия золоторудного месторождения Дегдекан // Разведка и охрана недр. – 2010. - № 10. - С. 52-56.

4. Абрамов В.Ю., Вавичкин А.Ю., Нахапетян А.К. Физико-химические процессы формирования ультрапресных, деминерализованных подземных вод среднего Приамурья (на примере района космодрома «Восточный») / Комплексные проблемы гидрогеологии: Материалы конф. – СПб.: СПбГУ, 2013. - С. 5-11.

5. Абрамов В.Ю., Кирюхин В.А. Химическая зональность подземных вод, льдов и минералов, как отражение криогенных процессов / VI Толстихинские чтения: Материалы конф. – СПб., 1997. - С. 30-35.

6. Абрамов В.Ю., Кирюхин В.А. Геохимические проблемы криогенной метаморфизации подземных вод, льдов, и пород. Материалы Международной научной конференции " Фундаментальные проблемы воды и водных ресурсов на рубеже третьего тысячелетия. Томск, 2000, с.571-574.

7. Абрамов В.Ю., Кирюхин В.А., Сердюков Л.И. Криогидрогеологические условия кимберлитовой трубки Удачная и их изменения в связи с разработкой месторождения / VII Толстихинские чтения: Материалы конф. – СПб., 1998. - С. 43-48.

8. Абрамов В.Ю., Кирюхин В.А. Геохимическая зональность вторичных минералов, льдов и вод криосферы и процессы ею управляющие. Записки ЛГИ, IX Толстихинские чтения: Материалы конф. – СПб., 2000г. - С. 95-99.

9. Абрамов В.Ю. Криогенная метаморфизация химического состава подземных вод. // Разведка и охрана недр. – 2014. - № 5. - С. 16-20.

10. Алексеев С.В. Криогидрогеологические системы Якутской алмазоносной провинции. Автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора геолого-минералогических наук. Иркутск, 2007г.

- 11.Алексеев С. В. Криогенез подземных вод и горных пород (на примере Далдыно-Алакитского района Западной Якутии) - Новосибирск Изд-во СО РАН, НИЦ ОИГГМ, 2000 -119 с.
- 12.Атрощенко Ф.Г. Оценка гидрогеологических условий прдземной разработки месторождения трубки «Удачная». Журнал «Геоэкология», №5, 2012г, с. 414-421.
- 13.Гиттерман К.Э. Термический анализ морской воды. - В кн. Труды соляной лаборатории, 1937, вып. 15, ч. 1, с. 5-23.
- 14.Дроздов А.В. Структурно-тектонические критерии оценки приемистости массивов для захоронения сточных вод алмазодобывающих предприятий в криолитозоне Западной Якутии // Криосфера Земли. 2006. Т. X. №2. С. 26-45.
- 15.Ершов Э.Д. Общая геокриология. М. МГУ, 2002г, 683с.
- 16.Иванов А.В. Криогенная метаморфизация химического состава природных льдов, замерзающих и талых вод. Гидрохимические процессы при наледообразовании. - Владивосток: ДВО АН СССР, 1983.
- 17.Кирюхин В.А., Абрамов В.Ю., Потапов А.А., Хархордин И.Л. Гидрогеохимические поиски рудных месторождений (некоторые итоги и перспективы). Записки ЛГИ, V Толстихинские чтения «Современные проблемы гидрогеологии», СПб, 1996, с. 61-64.
- 18.Кирюхин В.А. Четвертичная гидрогеология // Геоэкология. – 2012. - № 3. - С. 270-275.
- 19.Козлов С.А., Кулаков В.В., Кирюхин В.А., Абрамов В.Ю. Гидрогеохимия Кондерского ультраосновного массива //Отечественная геология, №10, 1994, с. 71-74
- 20.Королев В.Ф. Равновесные состояния в системе $\text{CaSO}_4\text{-NaCl-H}_2\text{O}$ при температуре ниже 0°C . - В кн. Труды соляной лаборатории, 1937, вып. 15, ч. 1, с. 25-40.
- 21.Мельников П.И. Влияние подземных вод на глубокое охлаждение подземных вод верхней зоны Земной коры / Материалы комиссии по изучению подземных вод Сибири и Дальнего Востока, вып.111, СО АН СССР,- М., Наука, 1967.
- 22.Мироненко В.А., Румынин В.Г. «Проблемы гидрогеоэкологии», М., МГГУ, 1999г., том 3, книга 2, с.321-324.
- 23.Подкопаев С.В., Русяева С.А., Абрамов В.Ю., Орлова Т.А. Технологические подходы к решению экологических проблем техногенных «месторождений» на примере отходов производства серной кислоты // Биосфера. – 2010. - Т. 2. - № 4. - С. 527-543.
- 24.Палеогеография Европы за последние 100 000 лет (Атлас-монография) / под редакцией Герасимова И.П., Величко А.А., - М.: Наука, 1982.

25.Справочник химика. Т. III, 1965.

26.Толстихин Н.И. Классификация подземных вод // Зап. ЛГИ. – 1971. - Т. 62. - Вып. 2. - С. 3-16.

27.Ферронский В.И., Поляков В.А., Ферронский С.В. Вариации изотопного состава воды в гидрологическом цикле как инструмент изучения механизма климатических изменений // Водные ресурсы. – 1993. - № 3. - С. 285-295.

28.Nelson K.H., Thompson T.G. Deposition of salt from sea water by fringed concentration.- J. Mar. Res., 1954, v.13, pp. 166-182.

29.Katalog IENA-2008: Anniversary 1948-2008: International Trade Fair «Idias-Inventions-New Products», p.52.

3. ОСОБЫЙ ВАРИАНТ ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СЛОВИЙ: СОВМЕСТНОЕ ПРИСУТСТВИЕ В ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ ОКИСЛИТЕЛЕЙ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ И ЛИГАНДОВ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ, ПРИВОДЯЩИХ К РАСТВОРЕНИЮ, МИГРАЦИИ И ОТЛОЖЕНИЮ В ЗОНЕ ГИПЕРГЕНЕЗА ЗОЛОТА И ЭЛЕМЕНТОВ ГРУППЫ ПЛАТИНЫ (PT, OS, IR) (НА ПРИМЕРЕ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ЗОЛОТА И ПЛАТИНОИДОВ СРЕДНЕГО И НИЖНЕГО ПРИАМУРЬЯ)

Третье защищаемое положение.

Совместное присутствие в подземных водах окислителей благородных металлов и лигандов комплексных соединений в зоне гипергенеза Au, Pt, Os, Ir – содержащих коренных горных пород (руд), приводит к окислению атмосферным кислородом самородных форм Au, Pt, Os, Ir, растворению (образование комплексных соединений с лигандами) их и миграции с подземными водами. В гидрогеохимическом потоке рассеяния Au, Pt, Os, Ir последовательно происходит преобразования форм миграции благородных металлов: истинно-растворенная форма (окисленная форма) → коллоидная форма (золь) (восстановленная форма) → взвесь (коагулянт коллоидов).

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

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

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

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

ВВЕДЕНИЕ

По условиям формирования гидрогеохимических ореолов рассеяния золота и элементов группы платины (ЭПГ) рудных месторождений на юге Дальнего Востока (рис. 3.1) выделяются области, характеризующиеся развитием многолетнемерзлых пород, либо их отсутствием.

Каждая из этих областей по характеру рельефа расчленяется на районы со среднегорным (сильно расчлененным) и равнинным рельефом.

Характеристика каждого из выделенных районов представлена в таблице 3.1, где сделана попытка учесть тесную взаимосвязь большинства факторов формирования химического состава подземных вод, среди которых основополагающими являются криогидрогеологические условия, интенсивность водообмена и вещественный состав водовмещающих пород. Именно эти факторы определяют скорость и направленность химических реакций в системе вода-порода, отражающихся на размерах, составе и контрастности гидрогеохимических ореолов рассеяния рудных месторождений. Неотъемлемой характеристикой каждого района является особенность воздействия сезонной и многолетней мерзлоты на подземные воды, также во многом определяющие направленность и интенсивность физико-химических процессов, и водную миграцию

На рис. 3.2 схематически показано распространение многолетнемерзлых пород и расчлененность рельефа Приамурья.

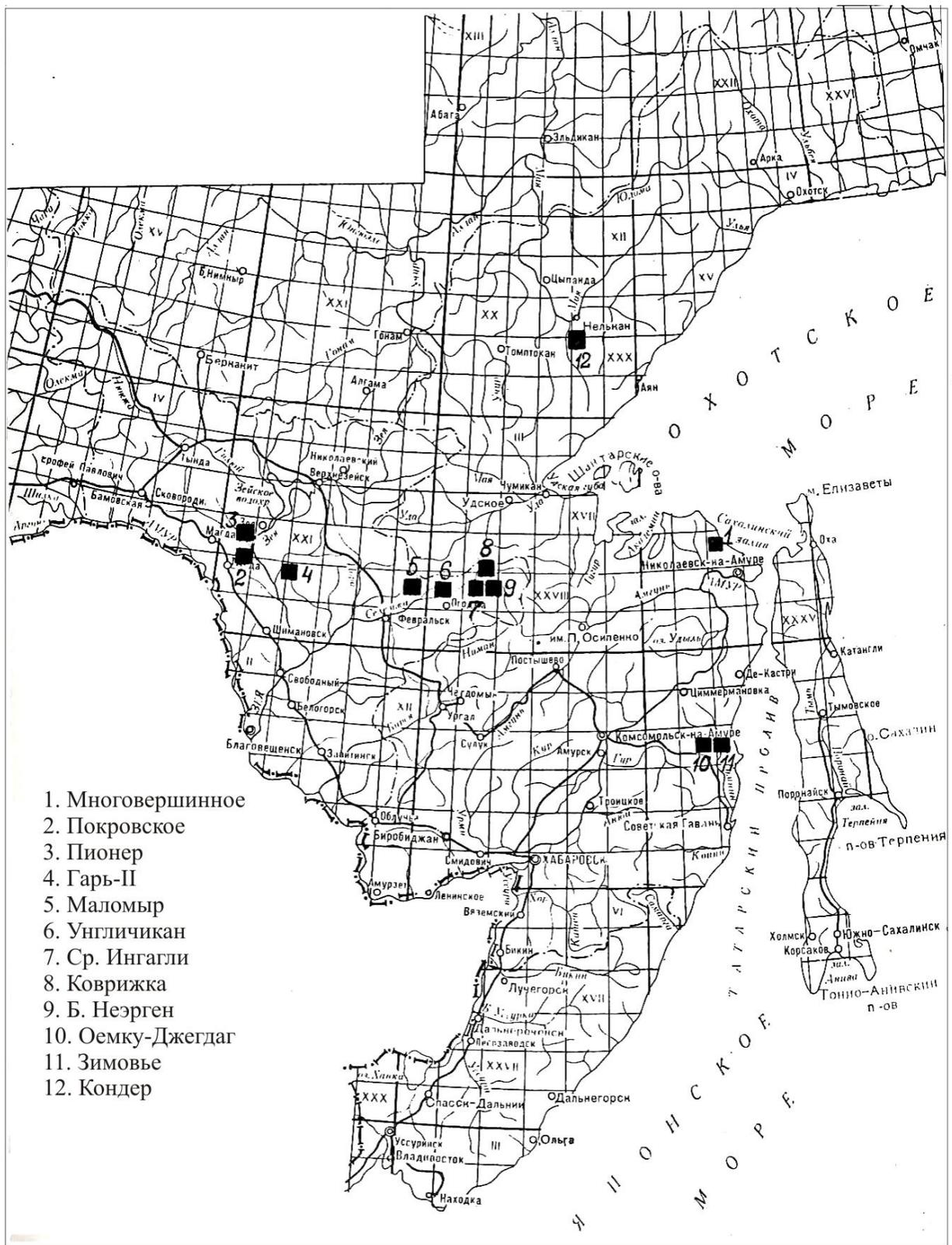


Рис.3.1 Обзорная схема расположения исследованных золоторудных и ЭПГ месторождений Дальнего Востока РФ

Ландшафтно-гидрогеохимическое районирование рудных полей Среднего и Нижнего Приамурья

Таблица 3.1

Наименование ландшафта	Мерзотно-гидрогеохимическое районирование	Геоморфологическое районирование	Характеристика сезонно-и многолетнемерзлых пород	Динамика подземного стока	Основные схемы формирования гидрогеохимических ореолов рассеяния золоторудных месторождений и ЭПП	Основные процессы формирования гидрогеохимических ореолов рассеяния золоторудных тел и ЭПП	Режим гидрогеохимических ореолов рассеяния золоторудных тел и ЭПП	Общий химический состав природных вод района (усредненный)	Концентрация золота в поверхностных водах района мкг/л	Исследуемые районы (участки)
Средне-горные мерзлотные ландшафты	Районы с развитием многолетнемерзлых пород	Районы среднегорного, сильно расчлененного рельефа, с относительным превышением водоразделов от долин 500-700метров	Сплошное развитие многолетнемерзлых пород мощностью до 90м. Мощность деятельного слоя до 1 метра Прерывистая многолетняя мерзлота мощностью до 30м. Мощность деятельного слоя до 1.5 метров	Основной подземный сток формируется за счет надмерзлотных вод (вод деятельного слоя), сток подмерзлотных вод носит подчиненное значение Подземный сток формируется за счет надмерзлотных вод и подмерзлотных вод. Последние преобладают в водном балансе ручьев в межень; в паводковые периоды преобладают надмерзлотные воды		<ol style="list-style-type: none"> 1. Окислительно-восстановительные процессы в системе вода-горная порода-руда, приводящие к окислению золота $\text{Au}^0 - \bar{e} \rightarrow \text{Au}^+$ 2. Образование комплексных ионов золота $\text{Au}^+ + \text{xL}^- \rightarrow [\text{AuLx}]^{1-\text{xn}}$ 3. Термодиффузионный перенос золота и накопление его в зимнее время в деятельном слое $[\text{AuLx}]^{1-\text{xn}} + \bar{e} \rightarrow \text{Au}^0 + \text{xL}^-$ 4. Конвективный перенос (рассеяние) золота в ионной $[\text{AuLx}]^{1-\text{xn}}$ и коллоидной формах Au^+ надмерзлотных водах, где: L-лиганд, X-количество лигандов, n - заряд лиганда 	На режим гидрогеохимических ореолов рассеяния золоторудных тел существенное влияние оказывают атмосферные осадки, которые приводят к разубоживанию ореолов вод в период паводков	Надмерзлотные воды: $M_{0.05} \frac{\text{HCO}_3 90 \text{ Cl} 110}{\text{Ca} 60 \text{ Mg} 30 \text{ Na} 10} \text{ pH}=6.0$ Подмерзлотные воды: $M_{0.2} \frac{\text{HCO}_3 95 \text{ Cl} 15}{\text{Ca} 50 \text{ Mg} 35 \text{ Na} 15} \text{ pH}=9.0$	Фон=0.005 max=0.4	Участок: Унгличкан, Б.Неэрген, Ср.Ингагли, Коврижка
								Районы равнинного рельефа с относительным превышением до 30м	Островная многолетняя мерзлота долинного типа мощностью до 20-30м. Мощность деятельного слоя: водоразделы до 3м; долины до 1м	Основной подземный сток формируется за счет подмерзлотных вод, сток надмерзлотных вод носит подчиненное значение
Равнинные мерзлотные ландшафты (Зейские таежные ландшафты)	Районы с отсутствием многолетнемерзлых пород	Районы среднегорного, сильно расчлененного рельефа, с относительным превышением 500-700метров	Мощность деятельного слоя до 2м. На высоких водоразделах (Абс. отм. более 1000м) в течение года сохраняются снежники	Основной подземный сток формируется за счет трещинно-грунтовых вод коренных пород и вод элювиально-делювиальных отложений. Соотношение трещинно-грунтового стока из элювия-делювия изменяется от паводкового периода. В меженный период в водном балансе ручьев преобладают подземные воды элювиально-делювиальных отложений.		<ol style="list-style-type: none"> 1. Окислительно-восстановительные процессы в системе вода-горная порода-руда, приводящие к окислению золота $\text{Au}^0 - \bar{e} \rightarrow \text{Au}^+$ 2. Образование комплексных ионов золота $\text{Au}^+ + \text{xL}^- \rightarrow [\text{AuLx}]^{1-\text{xn}}$ 3. Диффузионно-конвективный перенос (рассеяния) золота к области разгрузки трещинно-грунтовых вод 	На режим гидрогеохимических ореолов рассеяния золоторудных тел оказывают влияние атмосферные осадки, приводящие к повышению концентрации микрокомпонентов в начальные моменты послепаводкового периода за счет увеличения доли трещинно-жильных вод в общем расходе водотоков	Воды зоны свободного водообмена: $M_{0.1} \frac{\text{HCO}_3 80 \text{ Cl} 15 \text{ SO}_4 5}{\text{Ca} 60 \text{ Mg} 30 \text{ Na} 10} \text{ pH}=6.0$ Воды зоны затрудненного водообмена: $M_{0.7} \frac{\text{HCO}_3 80 \text{ Cl} 15 \text{ SO}_4 5}{\text{Ca} 50 \text{ Mg} 30 \text{ Na} 20} \text{ pH}=7.0$	Фон=0.002 max=0.5	Участок: Многовершинный, Зимовье, Оемку-Джег-дагский рудно-россыпной узел
Средне-горные безмерзлотные ландшафты								Мощность деятельного слоя до 2м. На высоких водоразделах (Абс. отм. более 1000м) в течение года сохраняются снежники		

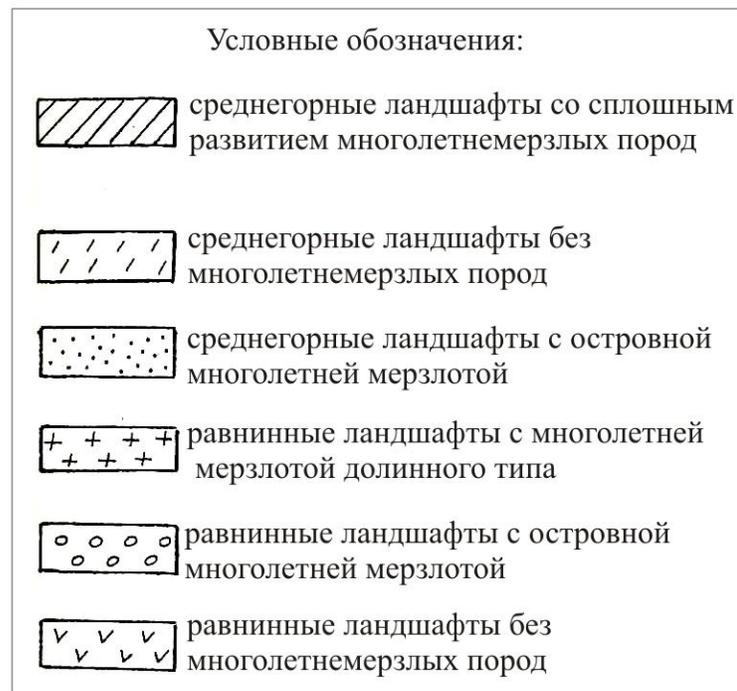
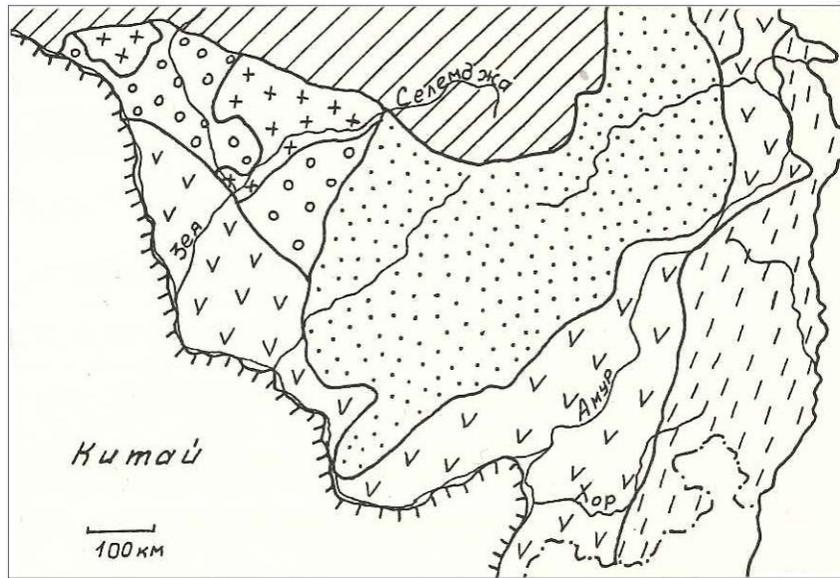


Рис. 3.2. Схема расчлененности рельефа и распространения многолетнемерзлых пород и Приамурья

Наличие многолетней мерзлоты долинного типа и пенеппенизированный рельеф, характерные для ландшафтов Гонжинского и Мамынского гидрогеологических массивов (Зейские таежные ландшафты), обуславливают широкое развитие на этих территориях болотных отложений и, как следствие, специфические условия миграции многих микрокомпонентов и сложный гидрогеохимический режим, обусловленный, в значительной степени, процессами промерзания-оттаивания деятельного слоя.

Среднегорные мерзлотные ландшафты широко распространены в пределах северной части Монголо-Охотской складчатой области и зоны Становика-Джугджура. В таких условиях расположена значительная часть месторождений золота юга Дальнего Востока.

Среднегорные ландшафты с отсутствием многолетней мерзлоты, характерны для Сихотэ-Алиня и Нижнего Приамурья. В их пределах проводилось изучение формирования ореолов и потоков рассеяния оруденений золота и платиноидов (ЭПГ), оценка прогнозных ресурсов золотоносных россыпей по гидрогеохимическим данным.

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

Для выделенных ландшафтов (табл. 3.1) можно наметить следующую общую схему и основные этапы (стадии) формирования гидрогеохимических ореолов и потоков рассеяния рудных тел. Так на первой стадии (I) металлы, в том числе золото и ЭПГ, содержащиеся в рудном теле, переходят в воднорастворенное состояние. Далее (II) происходит перемещение рудных компонентов в водной среде с образованием гидрогеохимических ореолов рассеяния. Затем (III) при выходе подземных вод на поверхность или при разгрузке их в поверхностные водотоки, образуются гидрогеохимические потоки рассеяния. На заключительной стадии (IV) металлы либо осаждаются из поверхностных водотоков, либо происходит разубоживание их концентраций за счет смешения с фоновыми водами.

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

3.1.1 Районы, характеризующиеся отсутствием многолетней мерзлоты

Среди исследованных нами районов с отсутствием многолетней мерзлоты выделяются два типа: первый – присущ участкам, где коренные породы представлены массивными интрузивными образованиями, которые перекрыты песчано-гравийно-галечными отложениями (табл. 3.1); второй тип характеризуется развитием вулканогенных, вулканогенно-осадочных пород с плащом глинистых элювиально-делювиальных отложений.

3.1.2 Интрузивные массивы, перекрытые хорошо проницаемыми песчано-гравийно-галечными отложениями на склонах и в долинах

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

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

Под действием растворенного в воде кислорода происходит окисление, а также растворение помимо золота и ЭПГ сульфидных минералов, часто приуроченных к золоторудным телам. Данный процесс вызывает появление в трещинно-грунтовых водах повышенных концентраций тяжелых металлов (медь, цинк, свинец и др.), мышьяка и

кислородсодержащих соединений серы различных степеней окисления (тиосульфаты, полиитионаты, сульфаты и др.), которые также являются лигандами – комплексных соединений золота и ЭПГ.

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

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

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

В силу хорошей проницаемости и отсутствия выдержанных водоупоров в пределах развития гранитоидных массивов с песчано-гравийно-галечными склоновыми отложениями редко образуются ручьи малых порядков. Разгрузка ореольных вод в водотоки высоких порядков с большими расходами и, особенно важно, с мощными аллювиальными отложениями приводит к тому, что гидрогеохимические потоки рассеяния слабо проявлены. Если так можно выразиться, химическая работа воды затушевывается переносом больших объемов самого растворителя.

IV завершающая стадия – разубоживание гидрогеохимических потоков рассеяния. Помимо разбавления аномальных вод фоновыми подземными и поверхностными водами при разгрузке (выхода вод на дневную поверхность) происходит резкое изменение физико-химической обстановки: уменьшается давление, система становится открытой по

отношению к кислороду и углекислому газу. Рассмотрим влияние разгрузки подземных вод на примере золота. Сразу после выхода подземных вод на поверхность начинается разрушение комплексных ионов золота, они являются сильнейшими окислителями, сопровождающееся окислением лигандов и восстановлением золота до элементарного со степенью окисления 0 [1]. Часть ионного золота восстанавливается другими металлами и органическими соединениями [46,50,51]. Далее образуются коллоидные растворы золота, происходит их разрушение (коагуляция) и появление субмикроскопических частиц элементарного золота и их осаждение.

Предложенный механизм преобразования различных форм золота в поверхностном водотоке подтвержден натурными экспериментами автора [1] по определению форм миграции золота, проведенными на Многовершинном месторождении (рис.3.1).

При специальном опробовании гидрогеохимических аномалий на ручьях Медвежий, Южный выявилась следующая закономерность – по мере удаления от зоны разгрузки ореольных вод вниз по водотоку постепенно уменьшается доля ионного золота: вблизи аномалии наблюдается рост концентрации золота, включенного в коллоидные частицы: на расстоянии 500-1000 м от источника практически все золото уже находится во взвешенном состоянии (табл.3. 2).

Таблица 3.2

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

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

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

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

3.1.3. Вулканогенно-осадочные структуры с плащом слабопроницаемых глинистых отложений на склонах

В рассматриваемых районах Дальнего Востока РФ разгрузка подземных вод в ручьи затруднена из-за широкого распространения элювиально-делювиальных глинистых образований, залегающих на склонах и вызывающих подпор подземных вод. Отсутствие тесной связи подземных и поверхностных вод приводит к затрудненному переходу между гидрогеохимическими ореолами и потоками рассеяния.

Как показано на рисунке в **таблице 3.1**, водоупорный плащ элювиально-делювиальных отложений создает напорный режим фильтрации в трещинных водах вулканогенных образований, а открытая их разгрузка происходит только в верхней части склонов, где мощность водоупора минимальна или он отсутствует. Поэтому конвективный перенос водой рудного вещества (золото, ЭПГ, тяжелые металлы), переход его из подземных вод в поверхностные – из ореола в поток (стадия III) происходит только в верховьях ручьев или восходящих родниках, на высоких абсолютных отметках. Поэтому ручьи, протекающие по глинистому покрову, отличаются весьма слабой контрастностью и малым спектром металлов в гидрохимических аномалиях.

Следует отметить, что и фоновые концентрации металлов в водах вулканогенов и элювиально-делювиального покрова различаются на порядок, а иногда и больше.

Обычно вниз по течению ручьев происходит постепенное нарастание минерализации. На участках развития глинистого покрова элювиально-делювиальных отложений наблюдается обратное явление – понижение минерализации вод ручьев вниз по потоку (ручьи в районе Многовершинного месторождения) [1]. Поскольку снижение минерализации идет одновременно с ростом расхода поверхностных водотоков, это свидетельствует о том, что в пределах рассматриваемого водоупора водное питание ручьев происходит за счет менее минерализованных и слабо металлоносных вод элювиально-делювиальных, содержащего обводненные песчано-супесчаные прослои. Указанное явление

приводит не только к снижению минерализации поверхностных вод вниз по потоку, но и к разубоживанию гидрогеохимических потоков, образовавшихся в зоне разгрузки ореольных золотоносных трещинно-жильных вод вулканогенов (рис. 3.3).

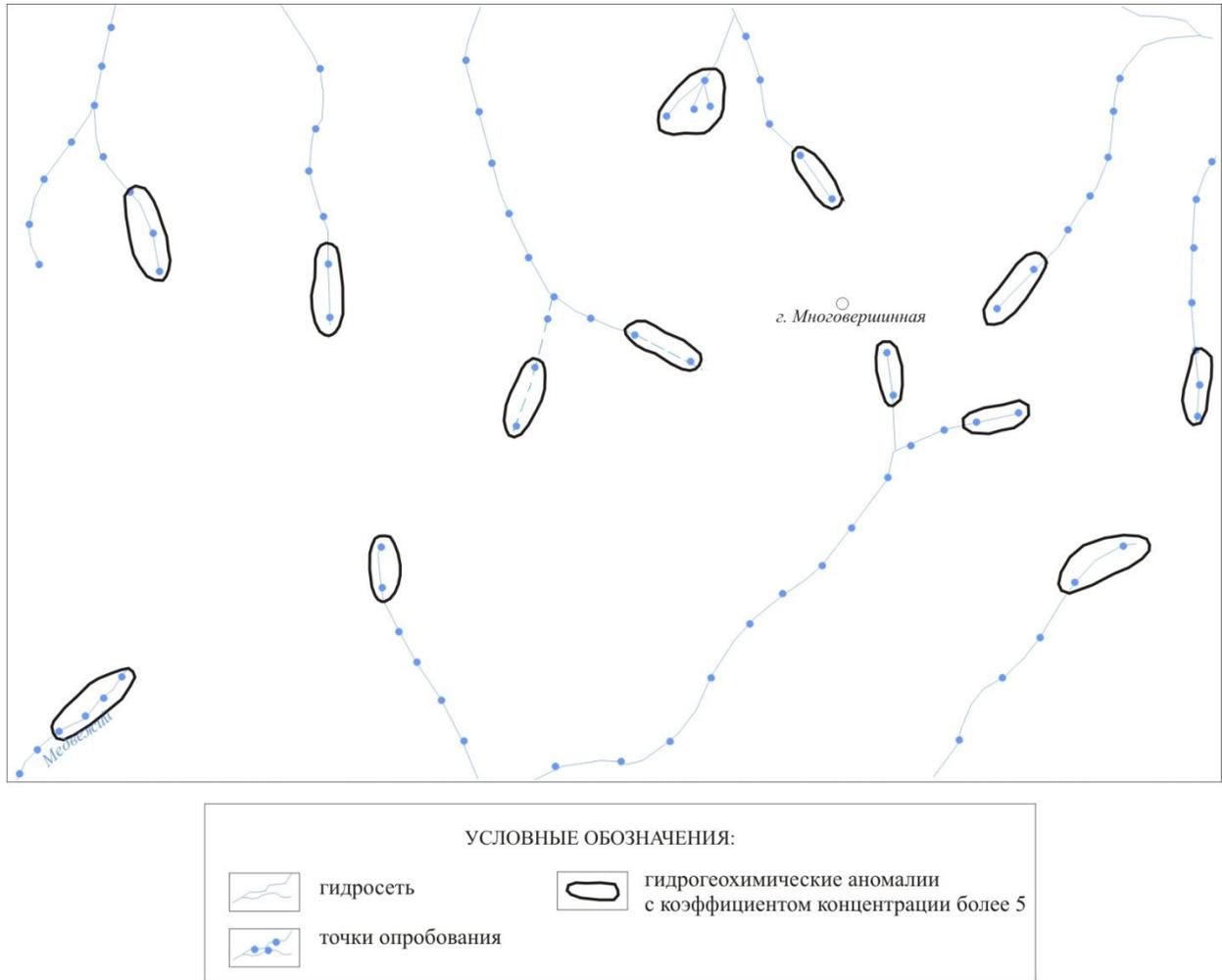


Рис. 3.3 Схема гидрогеохимических аномалий золота района золоторудного месторождения Многовершинное

Следует отметить, что физико-химические процессы перехода золота из самородного состояния в комплексные ионы на I стадии и затем, в поверхностных водотоках, в коллоидные и тонкозернистые частицы (стадия IV) сохраняются и для описываемого типа структур.

3.2. Районы с развитием многолетней мерзлоты

Основным фактором, обуславливающим специфику протекания I стадии (растворение рудных минералов) рассеяния, в данных районах является отсутствие непосредственного контакта рудных минералов с инфильтрующимися атмосферными осадками. Препятствием на пути перемещения кислорода в глубину при инфильтрации атмосферных осадков являются многолетнемерзлые породы, создающие условия затрудненного водообмена. Так как свободный доступ кислорода и других активных компонентов к рудным телам затруднен, то основным физико-химическим процессом, приводящим к появлению в воде индикаторных элементов, служит электрохимическое растворение. Особую важность это явление приобретает тогда, когда речь идет о находящихся в соседстве с золотом разнообразных сульфидных минералов, обладающих различными электродными потенциалами [49] и образующих многочисленные гальванические пары.

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

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

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

Процессы формирования гидрогеохимических ореолов рассеяния золота и ЭПГ здесь осложнены наличием температурного и электрического градиентов, направленных в наиболее продолжительный зимний период (отрицательные температуры атмосферного воздуха) от глубинных слоев к поверхности. При этом в результате протекания термоосмотических, термокапиллярных и электроосмотических процессов [11, 30, 31] происходит вертикальная (снизу вверх) миграция компонентов (особенно катионов) внутри и вместе с пленочной незамерзшей влагой сквозь многолетнемерзлые породы. Таким образом, криогидрогеохимический ореол рассеяния неминуемо должен оказаться вытянутым вертикально от рудного тела к деятельному слою. В деятельном слое формируется зона криогенного обогащения, сопровождаемая криогенным высаливанием (криогенные минералы различного цвета, в основном основные сульфаты тяжелых металлов, например меди – синие кристаллы $\text{Cu}(\text{OH})\text{SO}_4$).

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

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

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

3.2.1. Районы с развитием островной мерзлоты долинного типа

В районах с развитием островной мерзлоты долинного типа (участки Пионер, Покровка) к началу-середине августа полностью протаивает сезонная мерзлота на водораздельных участках. При этом в зоне контакта многолетней мерзлоты (в долинах рек) и непромерзающих пород (уступы надпойменных террас, склоны) начинается переток трещинно-грунтовых вод в деятельный слой, образование источников, разгрузки в поверхностные водотоки. Это явление приводит к увеличению доли трещинно-грунтовых вод в общем расходе ручьев по отношению к доле талых вод деятельного слоя, что вызывает рост минерализации вод и фоновой металлоносности поверхностных вод. Повышение минерализации источников к концу лета было зафиксировано при постановке режимных наблюдений [43]. Рассматриваемый процесс, естественно, заставляет при интерпретации гидрогеохимических аномалий делать поправку на разные периоды опробования.

Для исследованных районов с ярко выраженной островной мерзлотой долинного типа характерно сильное заболачивание. Проведенные эксперименты [22, 24] показали, что современные растительные образования и торф активно сорбируют из воды многие элементы-индикаторы сульфидного и золотого оруденения (тяжелые металлы, мышьяк, бромид-, иодид-, фторид-ионы, а также серу низших степеней окисления). Данный процесс приводит, с одной стороны, к уменьшению в водах деятельного слоя (а, следовательно, и в ручьях) концентраций указанных компонентов, а с другой стороны, к обогащению этими компонентами почвенно-растительных (торфяных) отложений, что указывает на перспективность комплексирования гидрогеохимического с биогеохимическими методами, разработанными с участием автора [55, 56, 57] и признанными как изобретения.

3.2.2. Районы с развитием сплошной и прерывистой мерзлоты

Для районов с развитием сплошной и прерывистой многолетней мерзлоты (участки Унгличкан, Средний Ингагли, Большой Неэрген, Маломыр, Коврижка) описанное явление сорбции элементов почвенно-растительной органикой существенно менее значимо в силу следующих причин. Во-первых, для указанных территорий

заболоченность и мощность торфяных образований много меньше, чем на участках Покровка и Пионер. Во-вторых, в пределах Приамурья районы со сплошной и прерывистой мерзлотой характеризуются обычно среднегорным рельефом (в отличие от равнинного пенеппенизированного рельефа районов с островной долинной мерзлотой), т.е. более высокими скоростями фильтрации в деятельном слое, и менее продолжительным контактом вод с почвенно-растительными образованиями. Поэтому проведенное на участке Маломыр опробование гумусового слоя почв показало, что концентрация фтора органико-минерального комплекса находится ниже предела чувствительности примененного метода анализа и не могут дать информации для выделения каких-либо аномалий.

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

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

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

3.3.1. Особенности формирования фоновых вод

Основные концентрации золота и ЭПГ в подземных водах золоторудных месторождений были оценены на основе статистической обработки результатов представительного гидрогеохимического опробования районов распространения золоторудно-россыпных полей Среднего и Нижнего Приамурья. Эти данные приведены в **таблице 3.2** и изменяются от 0.002 до 0.005 мкг/л. Минимальные концентрации золота в гидрогеохимических пробах, зафиксированные при этом, составляют 0.001 мкг/л при чувствительности анализа - 0.001 мкг/л.

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

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

В таблице 3.3 даны значения "фоновых" концентраций золота для подземных и поверхностных вод районов исследованных месторождений.

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

Подходя с позиций поисков коренной золотоносности исследуемых массивов ультраосновных пород (рис. 3.4), выделенные гидрогеохимические аномалии золота сформировались за счет "фоновой" золотоносности ультраосновных пород и их можно отнести к разряду фоновых подземных вод. При рассмотрении генезиса золотоносных аллювиальных россыпей участка Гарь-II вынос золота "фоновыми" подземными водами и его переотложение в руслах поверхностных водотоков достигает (дебит источника 2 л/сек, концентрация золота 0.5 мкг/л) 30 грамм золота в год в расчете на одну аномалию. Таким образом, фоновые подземные воды вносят существенный вклад в образование аллювиальных россыпей золота, подпитывая их гидрогенным золотом.

Вместе с тем, следует отметить, что при неправильном выборе методики концентрирования золота из ореольных вод, эти воды могут попасть в разряд фоновых. Автор при опробовании заведомо аномальных дренажных вод разведочной штольни, применяя традиционную методику [10] концентрирования золота, получил фоновые значения золота, что было основанием для проведения работ по разработке методики концентрирования золота из природных вод, описанной в [11].

Таблица 3.3

**"Фоновые" концентрации золота для подземных и поверхностных вод районов
исследованных месторождений**

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

3.3.2. Особенности формирования ореольных вод золоторудных месторождений и ЭПГ

На **рисунках 3.3, 3.4, 3.5, 3.6, 3.7, 3.8** представлены карты-схемы гидрогеохимических аномалий золота и ЭПГ шести наиболее характерных золоторудных полей. Концентрация золота в водах потоков рассеяния, в пределах аномалий, изменяется от 1.2 мкг/л до 0.01 мкг/л.

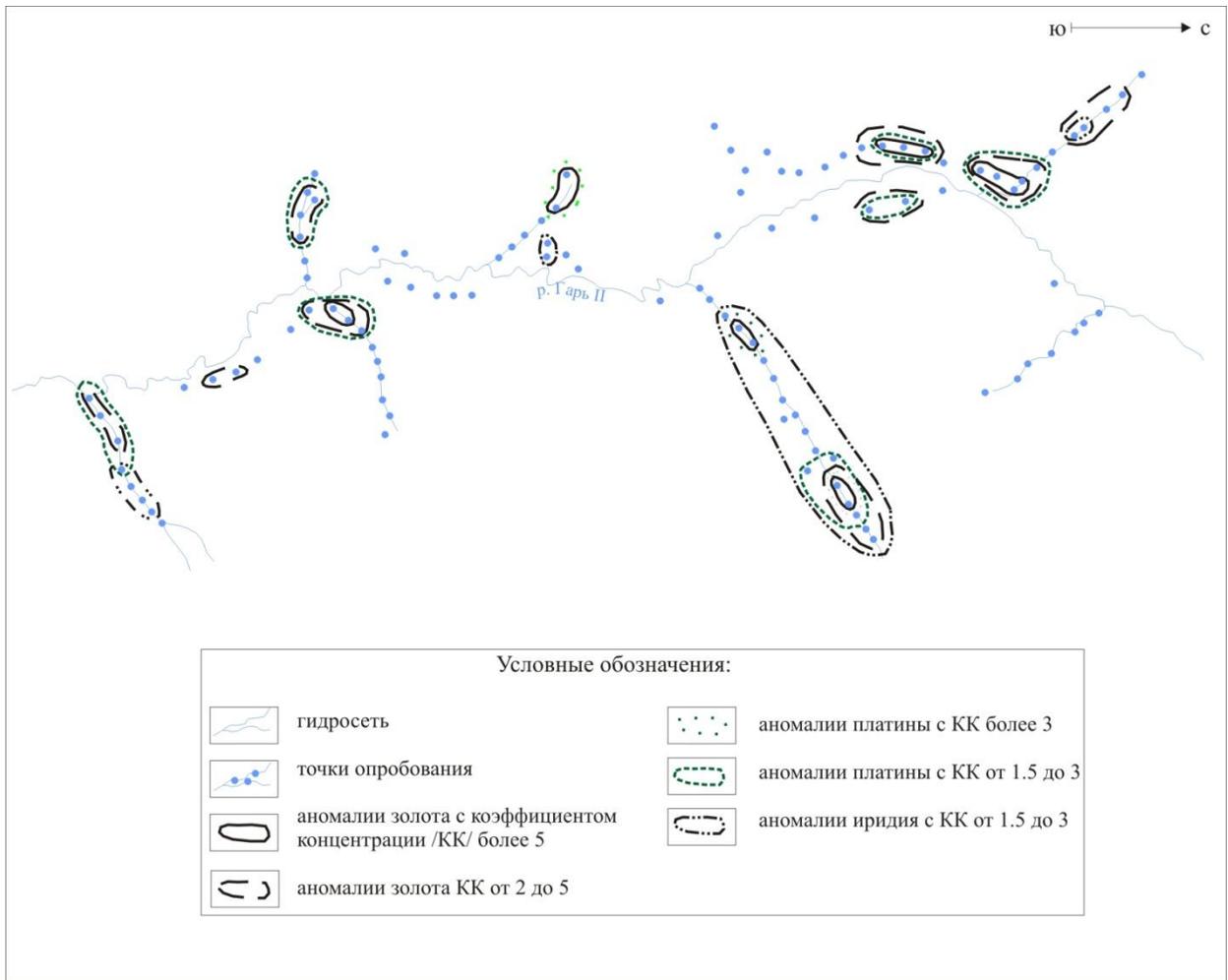
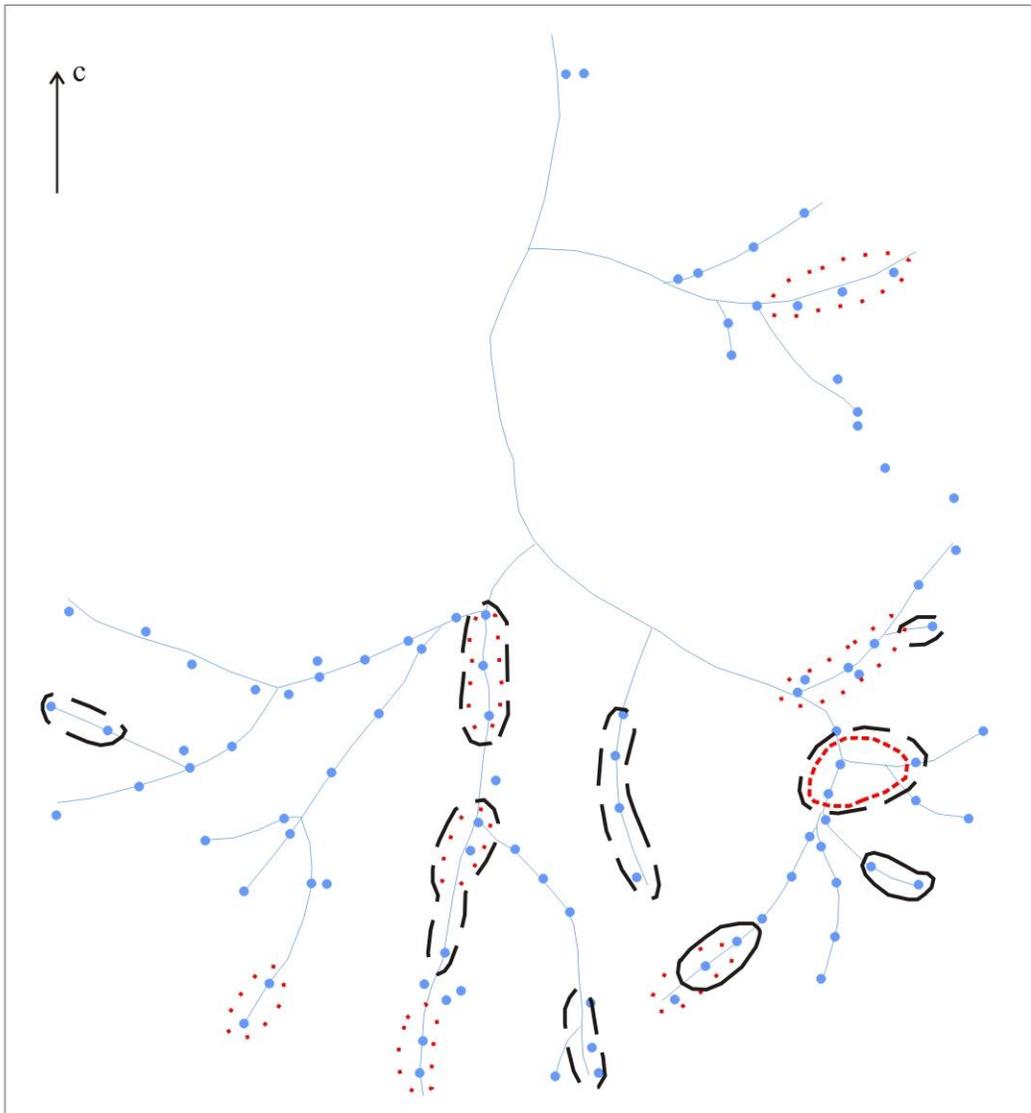


Рис. 3.4. Схема гидрогеохимических аномалий района реки Гарь- II



Условные обозначения:



гидросеть



точки опробования



аномалии золота с коэффициентом концентрации /КК/ более 5



аномалии золота КК от 2 до 5



аномалии платины с КК более 3



аномалии платины с КК от 2 до 3

Рис. 3.5. Схема гидрогеохимических аномалий района верховьев реки Кондер

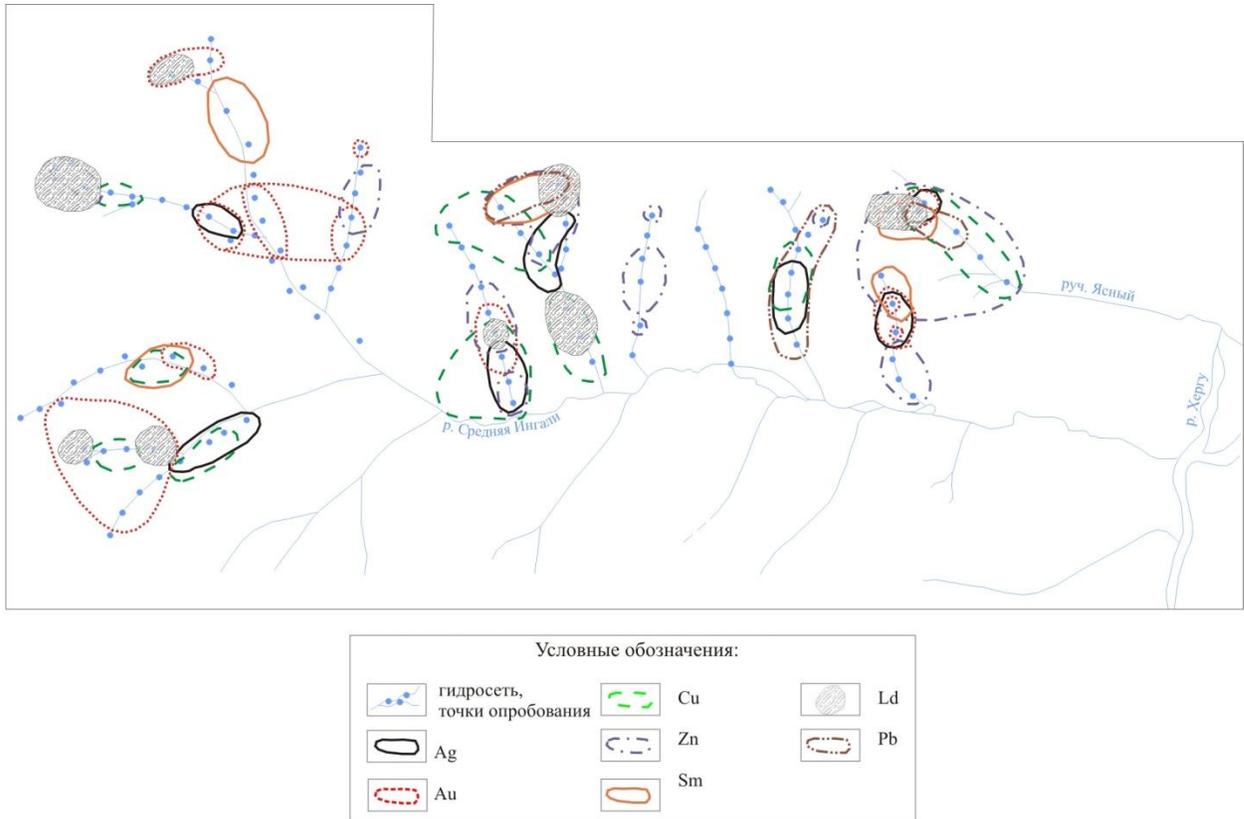


Рис. 3.6. Схема гидрогеохимических аномалий бассейна реки Средняя Ингагли

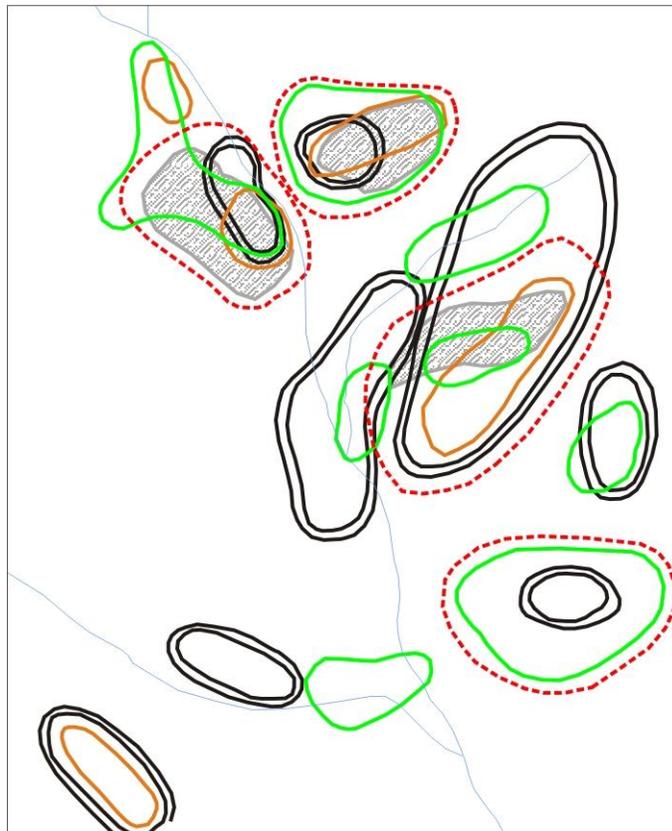


Рис. 3.7. Схема гидрогеохимических аномалий района Покровского золоторудного месторождения

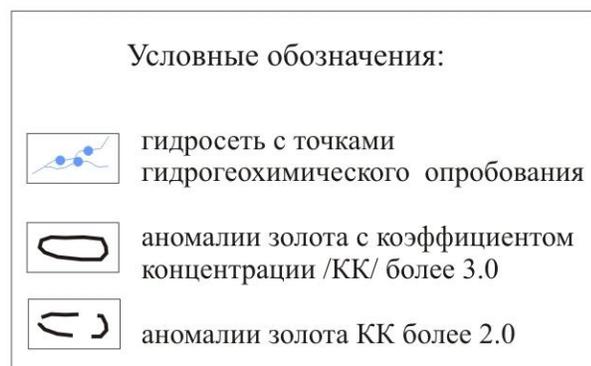
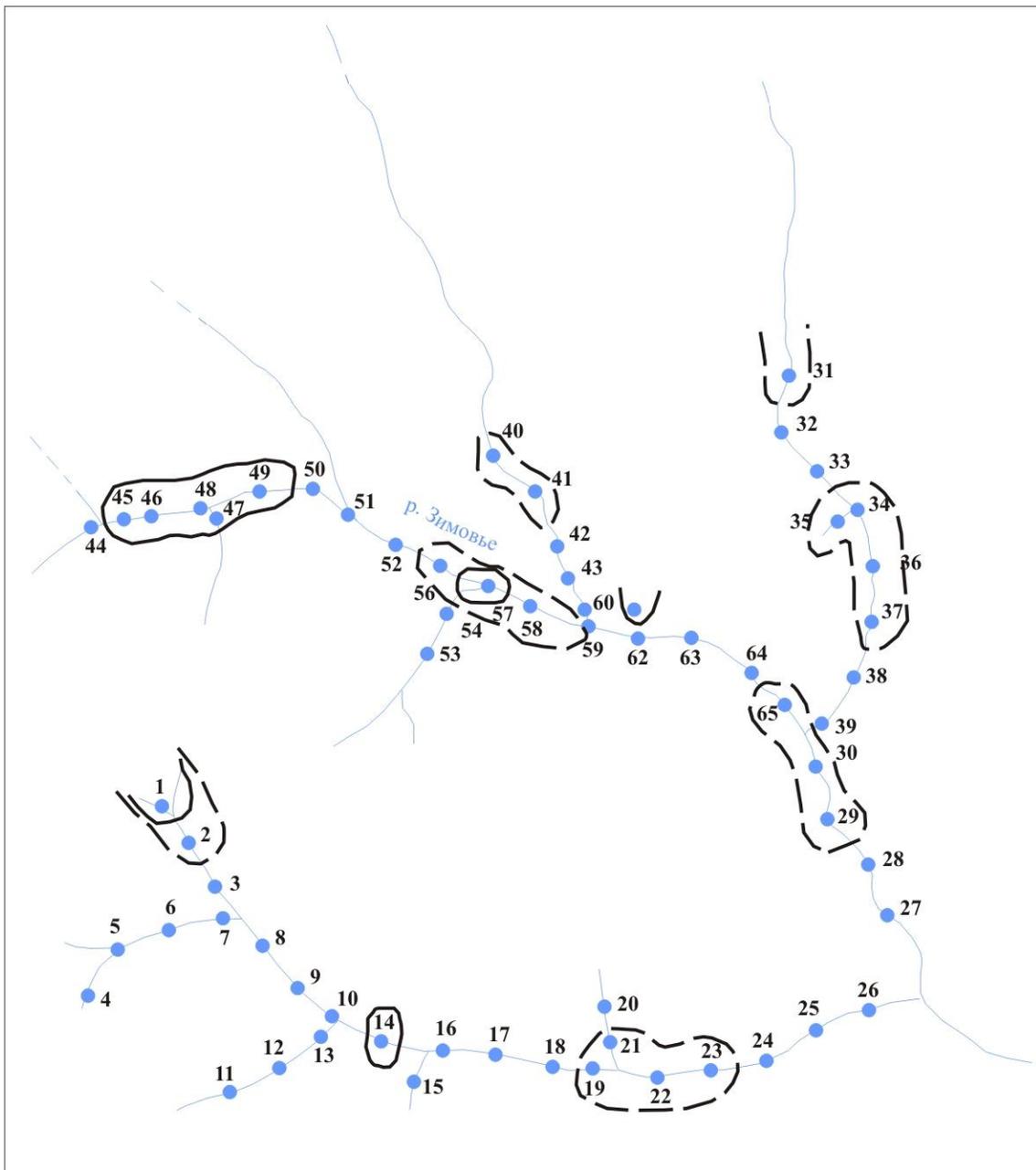


Рис. 3.8. Схема гидрогеохимических аномалий золота участка реки Зимовье

В большинстве случаев гидрогеохимические ореолы (ГХОР) и потоки (ГХПР) рассеяния золота контролируют золоторудные тела. От рудных тел, находящихся в зоне аэрации трещинно-грунтовых вод, наблюдаются контрастные (коэффициент концентрации до 100 и более) гидрогеохимические аномалии золота (табл. 3.4). Они в большинстве случаев находятся в головках известных промроссыпей золота и являются связующим звеном между золоторудными телами и золотоносными россыпями, т.е. гидрогеохимические аномалии золота являются поисковыми показателями как на рудное золото, так и на россыпное.

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

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

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

Режим ГХОР и ГХПР золота подробно описан в [1], где отмечается, что размеры, контрастность потоков рассеяния золота изменяются в зависимости от выпадения атмосферных осадков. Относительно межени после выпадения дождя интенсифицируется вынос золота подземными водами, т.е. гидрогеохимические аномалии становятся более протяженными и контрастными. В ореольных подземных водах (ГХОР) основной формой миграции золота и ЭПГ является ионно-молекулярная. В ГХПР ионно-молекулярная форма (более 50 % от валового значения) мигрирует 100 м, взвешенная форма до 500 м. Коллоидная форма миграции золота не является преобладающей в ГХПР.

Таблица 3.4

Концентрация золота в водах потоков и ореолов рассеяния

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

Состав, зональность гидрогеохимических потоков рассеяния золоторудных месторождений показаны на рис. 3.4, 3.5, 3.6, 3.7 и таблице 3.5.

Состав - Au-Pt(Ir)-Ag-(Sm-Ce-Eu-Yb-Lu-La)-Pb-Zn-Cu (элементы выставлены в цепь в зависимости от коэффициента парной корреляции с золотом, соответственно: Pt(Ir) - 0.95; Ag - 0.7 ; (Sm-Ce-Eu-Yb-Lu-La) - 0.5-0.7; Pb - 0.5; Zn - 0.35; Cu - 0.3.

Зональность - золото и платина образуют потоки рассеяния не более 300-500 м, серебро до 0.7 км, элементы группы лантана (La, Sm, Ce, Eu, Yb, Lu) не более 1 км, свинец - 1.0-1.2 км, цинк до 2 км, медь до 2.5 км.

Таблица 3.5

Дополнительные (обобщенные) поисковые показатели золоторудных месторождений

Район (тип месторождения)	Тип ландшафта	Концентрация сульфатов в ореольных водах (средние значения) ГХОР/ГХПР, мг/л	Дополнительные (обобщенные) поисковые показатели (в скобках - коэффициент парной корреляции с золотом)
Убогосульфидные, золото-кварцевые гидротермальные месторождения: Многовершинное Оемку-Джегдаг Зимовье	Среднегорные ландшафты, без многолетне-мерзлых пород	20/4	Pt(0.95)-Ir(0.9)-Os(0.8) Ag(0.7)-(Sm-Ce-Eu-Yb-Lu-La) (0.5-0.7); Pb-0.5; Zn(0.35)-Cu(0.3)
		12/4	
Унгличикан Маломыр Ср. Ингагли Коврижка	Среднегорные ландшафты с многолетней мерзлотой	10/2	
		20/3	
		60/15	
Покровское Пионер	Равнинные ландшафты с островной мерзлотой	15/3	
		10/4	
Ультраосновные массивы: Усть-Депский Кондерский	Долинного типа	50/6	
		60/10	
Усть-Депский Кондерский	Среднегорные ландшафты с многолетней мерзлотой	4/3	
		10/2	

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

3.3.3 Редкие и рассеянные элементы в ореольных водах месторождений благородных металлов Среднего и Нижнего Приамурья

Автор на примере ряда месторождений благородных металлов (Покровское золоторудное месторождение, платиноидно-золотая россыпь долины реки Гарь-2, Кондерский ультраосновной массив, Многовершинное золоторудное месторождение), наряду с золотом, изучил особенности гидрогеохимии редких и рассеянных элементов (платина, иридий, осмий, лантан, самарий, церий, тербий, иттербий, европий, гафний,

тантал, рений) в подземных водах перечисленных месторождений, используя многокомпонентный инструментальный нейтронно-активационный анализ (НАА).

Целью этих исследований было - разработать гидрогеохимические критерии поисков месторождений благородных металлов. Основная масса опробования при этом природных вод были поверхностные воды района месторождений. Это гидрокарбонатные кальциевые или магниевые воды с минерализацией до 200 мг/л. Редкие и рассеянные элементы концентрировались из природных вод адсорбцией на активированном угле для последующего нейтронно-активационного анализа. Результаты анализов приведены в **таблице 3.6.**

Особый интерес при изучении гидрогеохимии ультрапресных вод уделялся элементам платиновой группы (платина, иридий, осмий) и элементам группы лантана (лантан, самарий, церий, тербий, иттербий, европий). В первую очередь изучались корреляционные связи между этими элементами и золотом. Самые высокие корреляционные связи у золота и платины. Такой вывод был получен при изучении трех месторождений благородных металлов. В связи с этим, в первом приближении, относительно механизма растворения, переноса и отложения платины в зоне гипергенеза, можно применить метод аналогии с золотом. Такой подход был применен Bowles I.E.W. [63] при изучении формирования латеритных кор выветривания. В его же работе [64] была выдвинута гипотеза, согласно которой для объяснения формирования платиноидных аллювиальных россыпей при выветривании анортозитового массива привлекался механизм, заключающийся в следующем - подземные воды мобилизуют (растворяют) рассеянную платину анортозитов и переносят ее в ручьи, где платина ремобилизуется и происходит рост кристаллов элементов платиновой группы в аллювии. Автор поддерживает эту гипотезу. Учитывая высокие корреляционные связи (коэффициент парной корреляции - 0.95) у платины с золотом, можно предположить о существовании гидрогенной составляющей платиновых аллювиальных россыпей.

При исследовании гидрогеохимии ультрапресных вод ряд элементов - иридий, осмий, самарий, церий, тербий, иттербий, европий - были определены впервые и говорить о применении этих элементов для решения прикладных задач пока рано. Однако первые попытки использования элементов платиновой группы (ЭПГ) в природных водах для прогнозирования месторождений ЭПГ были сделаны автором на Покровском

золоторудном месторождении, участке Гарь-2, Кондерском ультраосновном массиве и показали хорошие результаты заверки.

Усть-Депская зона офиолитов [53]. Район исследований включал бассейн реки Гарь-II, характеризующийся равнинным рельефом с развитием многолетней мерзлоты долинного типа. Территория сильно заболочена по долинам рек, в которых в настоящее время известны промроссыпи золота и МПГ (осмистого иридия и изоферроплатины).

Сведения о коренных источниках россыпей золота и МПГ отсутствуют. Предполагалось, что коренными источниками МПГ в россыпях являются тела серпентинитов. Проведенный пробирный химико-спектральный анализ последних (10 проб) показал, что концентрация ЭПГ и золота соизмеримы с фоновыми для ультраосновных пород.

По данным статистической обработки НАА гидрогеохимических проб была построена карта аномалий золота, платины, иридия в водах поверхностных водотоков бассейна реки Гарь-II (рис.3.6).

Аномалии золота, платины, иридия часто совпадают в плане (особенно золота и платины). Это указывает на единый источник их поступления в подземные воды и сходство поведения в геохимических процессах.

Пространственная связь между телами серпентинитов и гидрогеохимическими аномалиями не выявлена. Образование гидрогеохимических аномалий золота и платины может быть связано не только с выносом этих элементов из коренных рудопроявлений, но и с накоплением их в подземных водах при фильтрации последних через большие массивы ультраосновных пород типа гарцбургитов (с ними пространственно связаны серпентиниты), содержащих рассеянные платину и золото.

Интенсивность выноса золота и платины из руд (коренных пород) значительна. Например, две из гидрогеохимических аномалий в верховьях ручьев очень контрастные: концентрация золота в них колеблется от 0.3 до 0.5 мкг/л при фоне 0.01 мкг/л, платины от 8 до 5 мкг/л при фоне 0.5 мкг/л; протяженность аномалий не превышает 500 метров.

Балансовым методом не сложно подсчитать, что источник с расходом 1 л/сек вынесет 15.7 г золота и 189 г платины в год.

Кондерский ультраосновной массив [7] занимает пониженную область гольца Кондер. Центральная часть массива сложена дунитами, периодотитами, пироксенитами.

Район относится к среднегорным мерзлотным ландшафтам. Многолетнемерзлые породы занимают более 30 % площади распространения аллювиальных отложений. Склоны и водоразделы находятся в зоне сплошного развития многолетней мерзлоты, мощность которой превышает 100-150 м. В холодный период года в течение 150-160 дней поверхностный сток отсутствует и в центральной части массива формируются две Кондерские наледы объемом 0.3 млн. м³ и 1.2 млн.м³.

В долине реки Кондер, протекающей по одноименному массиву, известна промроссыпь платины.

С целью изучения гидрогеохимии элементов группы платины и золота было проведено опробование большинства водотоков и родников в пределах Кондерской кольцевой структуры с шагом 300-500 м (рис. 3.5). Результаты НАА отражены в таблице 3.6.

Таблица 3.6

Результаты нейтронно-активационного анализа на ЭПГ и золото поверхностных вод

№№ п/п	Месторождение	Формула солевого состава	Pt мкг/л	Ir мкг/л	Os мкг/л	Au мкг/л
1	Река Кондер	$M_{0.15-0.2} \frac{HCO_3 95 SO_4 3 Cl 2}{Mg 76 Na 14 Ca 9} pH = 8.0$	<u>min 0.5</u> max 1.4 встречаем ость 40 %	<u>min 0.001</u> max 0.003 встречаем ость 5 %	<u>min 0.2</u> max 0.5 встреча емость 5 %	<u>min 0.004</u> max 0.9 встречаем ость 100 %
2	Река Гарь 2	$M_{0.2-0.3} \frac{HCO_3 96 Cl 4}{Ca 80 Mg 12 Na 8} pH = 7.2$	<u>min 0.5</u> max 8 встречаем ость 100 %	<u>min 0.001</u> max 0.02 встречаем ость 100 %	-	<u>min 0.003</u> max 1.2 встречаем ость 100 %
3	Река Неэрген	$M_{0.04-0.1} \frac{HCO_3 96 Cl 10}{Ca 95 Na 5} pH = 6.0$	-	-	-	<u>min 0.004</u> max 0.8 встречаем ость 100 %
4	Покровское золоторудное	$M_{0.2-0.3} \frac{HCO_3 80 SO_4 25 Cl 5}{Ca 75 Mg 15 Na 10} pH = 7$	<u>min 0.3</u> max 4 встречаем ость 80 %	<u>min 0.001</u> max 0.007 встречаем ость 15 %	<u>min 0.1</u> max 4 встреча емость 5 %	<u>min 0.003</u> max 1.1 встречаем ость 60 %

Большинство выявленных гидрогеохимических аномалий (рис. 3.5) платины и золота совпадают и приурочены к верховьям ручьев. В районе, где образуются отмеченные выше наледи, также выявлена гидрогеохимическая аномалия, сформированная за счет разгрузки напорных подмерзлотных вод в центральной части Кондерского массива.

Протяженность гидрогеохимических аномалий золота и платины так же, как и на участке Гарь-II, была относительно небольшой. Балансовые расчеты показывают, что масштабы выноса платины значительны. Подземными водами с Кондерского массива выносятся около 2 кг платины в год. В расчет принимался подземный сток, оцененный по образованию (объему) наледей, и средняя концентрация платины в наледообразующих водах 0.5 мкг/л.

В работах [1, 2] автора описаны результаты исследований в области гидрогеохимии золота. Показано, что гидрогеохимические потоки его рассеяния не превышают 500 метров. Выявлено, что в пределах гидрогеохимических аномалий происходит преобразование форм миграции золота по схеме: ионная форма → псевдоколлоидная форма → взвесь. До 90 процентов золота выпадает из воды в пределах 500-метрового участка потока рассеяния.

Этот механизм преобразования различных форм золота в поверхностном водотоке подтвержден натурными экспериментами, выполненными другими исследователями [39, 62]. Другим доказательством является тот факт, что выявленные гидрогеохимические аномалии золота в большинстве случаев находятся в головках известных аллювиальных россыпей золота. Эти аномалии характеризуют интенсивность подпитки россыпей водородным золотом [1]. При этом гипергенное (водородное) золото характеризуется кристаллическими, эмульгированными, дендритовидными формами.

Поведение золота и платины в геохимических процессах имеет много общего, на что указано как в работах автора [21,47], так и работы других исследователей [64, 69]. В настоящей работе на данную аналогию указывают пространственное совпадение аномалий рассматриваемых элементов и их общая небольшая протяженность (до 500 м). Таким образом, правомерно процессы преобразования золота в водах потоков рассеяния рассматривать и для платины, осмия и иридия.

Не выясненным остается количество перееотлагаемой платины. Если для золота фоновые концентрации определены достоверно, что позволяет рассчитать количество выпадаемого золота (90 процентов от выносимого из пород), то для платины фоновые концентрации не определены, а в рассматриваемых случаях равны предельной точности выбранного метода анализа.

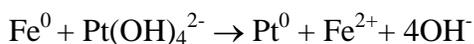
Термодинамические расчеты [69] показывают, что основной из ныне известных форм миграции платины в зоне гипергенеза ультраосновных пород, где водородный показатель воды достигает 9.5, а по данным [15] $pH=12$, являются комплексные ионы $Pt(OH)_4^{2-}$ и коллоиды. Их концентрация, особенно в щелочной среде, может достигать нескольких микрограммов в литре. Экспериментальные работы [36] также показали наибольшую растворимость платины, соответственно, 0.76 мкг/л и 0.66 мкг/л в щелочных растворах $NaHCO_3$ и Na_2S с концентрацией солей, характерной для вод зоны гипергенеза ультраосновных горных пород.

В работе [69] отмечается растворимость металлической платины в IM растворе Na_2S - 1 мг/л.

Полученные данные позволяют сделать вывод об относительно хорошей миграционной способности платины в зоне гипергенеза. Подобные выводы были получены Ковалевским Л.Л. [22] при изучении химического состава золы растений и коры выветривания на серебрянорудном поле. Он утверждает, что платина и палладий значительно более подвижны, чем серебро, золото, свинец, цинк, медь.

Наряду с хорошей миграционной способностью в зоне гипергенеза, для платины характерно накопление на восстановительном и сорбционном барьере [69] (лимонитизированные разности пород, углеродистые разности пород). Таким образом, исходя из аналогии с золотом, механизм перераспределения платины в системе: коренная порода - подземные воды - поверхностные воды - аллювиальная россыпь заключается в следующем: подземные воды (окислительные условия для платины) растворяют рассеянную платину коренных пород или рудных образований и в форме гидроксокомплексов и соответствующих им коллоидов переносят их в поверхностные водотоки. При разгрузке подземных вод происходит их смешение с поверхностными водами, резкое изменение физико-химических условий (Eh, pH), приводящее к разрушению комплексов платины, выпадению агрегатов платины в донные осадки в виде

тонкодисперсных частиц. Если для золота известны и морфология, и процессы укрупнения его агрегатов в аллювиальных россыпях [32, 33, 35, 60], то для платины такого рода процессы не изучены. Можно лишь предполагать, основываясь на электрохимическом ряде напряжений металлов, построенного на электродных потенциалах, что агрегаты самородного железа и другие металлы в самородном состоянии в аллювиальных отложениях могут восстанавливать платину с образованием железоплатиновых твердых растворов, агрегатов типа изоферроплатина (Pt_3Fe) по реакции:



Выводы

1. Гидрогеохимические потоки рассеяния (ГХПР) золота очень контрастные, коэффициент концентрации более 100, протяженность их не превышает 500 метров.
2. В ГХПР происходит преобразование форм миграции золота: ионно-молекулярная форма \rightarrow коллоидная форма \rightarrow дисперсная форма (взвесь). Дальность миграции форм золота (50 % от валовой концентрации) - ионно-молекулярная форма - 100 метров, дисперсная форма (взвесь) - 500 метров, коллоидная форма миграции золота в ГХПР преобладающей не является, и ее концентрация редко достигает 25 % от валовой концентрации.
3. На контрастность, протяженность ГХПР и ГХОР, фоновые и ореольные концентрации золота влияет режим выпадения атмосферных осадков. Через сутки после дождя, относительно межени, наблюдается увеличение концентрации золота в ГХПР и ГХОР.
4. Вещественный и состав пород рудного поля не оказывает существенного влияния, кроме массивов ультраосновных пород, на фоновые концентрации золота в подземных и поверхностных водах. Эти различия нивелируются ландшафтными факторами.

5. Дополнительными поисковыми показателями золотого оруденения являются платина, иридий, серебро, самарий, лютеций, церий, европий, лантан, иттербий, свинец, цинк, сульфаты.

6. "Фоновые" подземные воды золоторудных формаций могут быть использованы на основе сравнительных оценок для прогнозирования аллювиальных россыпей золота.

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

8. Ультраосновные породы могут служить коренными источниками золото - платиносодержащих аллювиальных россыпей гидрогенного генезиса.

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

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

Многолетний опыт гидрогеохимических поисков золота и платиноидов в разных ландшафтно-геохимических условиях Среднего и Нижнего Приамурья позволил детально изучить для этих обстановок подсистемы: вода - порода (золоторудное тело), подземные воды - поверхностные воды, поверхностные воды - донные отложения и объединить их в одну общую систему: горные породы (золоторудное (ЭПГ) тело) - подземные воды - поверхностные воды – золотоносная (ЭПГ) россыпь. Большинство исследователей брали только отдельные звенья этой цепи, что не позволяло им рассматривать весь процесс в целом. Кроме того, очень немногие исследователи применяли массовое опробование при гидрогеохимических поисках с последующим нейтронно-активационным анализом проб, позволяющим улавливать фоновые концентрации золота и ЭПГ. Этот метод вполне надежен, но не всегда доступен из-за дороговизны анализа. Такие исходные позиции

(данные по гидрогеохимической системе в целом и высокая чувствительность анализа на золото) позволяют выяснить гидрогеодинамическую схему формирования ореолов и потоков рассеяния золота и оценить возможные формы водной его миграции, провести термодинамический анализ происходящих процессов.

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

В процессе работы [1] над концептуальной схемой формирования гидрогенной составляющей аллювиальных отложений выяснилось, что французские исследователи [62] почти полностью разделяют взгляды автора в вопросах переноса и переотложения гидрогенного золота, однако приоритет открытия явления принадлежит автору настоящей работы.. Это обстоятельство подтверждает правильность подхода к оценке гидрогенной составляющей аллювиальных россыпей золота.

Вопрос о возможности формирования гидрогенных (гипергенных) россыпей золота возник сравнительно давно. Среди работ, посвященных этой тематике, следует отметить В.А. Обручева [34], Ф. Фрейзе [54], М.Г. Кожевникова [23], Ю.А. Билибина [10] Н.А. Шило [58] и др.

Находки гипергенного золота в россыпях позволили создать теорию, объясняющую образование россыпей химическим переносом золота грунтовыми водами и его отложением из растворов в рыхлом покрове. Однако Ю.А. Билибиным [10] широкие масштабы гипергенного россыпеобразования золота были поставлены под сомнение.

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

Специальных исследований, рассматривающих проблему формирования гидрогенных аллювиальных россыпей золота почти не проводилось. Наиболее близкой к этой тематике является работа [52], где рассматривается возможность образования гидрогенных месторождений золота.

В последнее время был опубликован ряд работ [32, 33, 35, 60], связанных с изучением генезиса и морфологии гипергенного золота, часть из которых посвящена

микробиологическому преобразованию золота в россыпях [32]. Отмеченные исследования касаются лишь определенных стадий преобразования золота в цепи коренная порода (руда) → подземные воды → поверхностные воды → золотоносная россыпь.

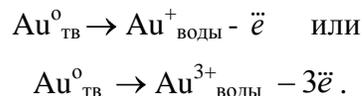
Настоящий раздел работы ставит своей задачей обобщить накопленные материалы и опыт изучения гидрогенной составляющей формирования золотоносных россыпей. Имеющиеся данные показывают, что закрывать эту проблему нет никаких оснований. И, наоборот, появляются все новые факты, свидетельствующие о большой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

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

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

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

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



Вопрос о преобладающей степени окисления золота в ореольных водах остается дискуссионным [59], наиболее вероятной является форма Au^+ .

В качестве окислителей золота коренных пород (руд) может выступать кислород, растворенный в воде, железо в степени окисления 3+, особенно в кислой среде. Значительную роль в бескислородной среде приобретают электрохимические процессы [39,49]. Такие процессы протекают при контакте золота с различными минералами,

обладающими электронной проводимостью. На растворимость золота существенное влияние оказывают наиболее электроположительные из них - пирит, магнетит.

Сложность окисления золота заключается в том, что оно имеет высокий окислительный потенциал, и придать ему положительную степень окисления перечисленные компоненты в отсутствие лигандов не в состоянии. При комплексообразовании происходит снижение потенциала окисления металлического золота и становится реальностью его растворение в условиях зоны гипергенеза, то же характерно и для ЭПГ. При этом концентрация золота в ореольных водах исследованных месторождений достигает первых микрограммов в литре.

На растворимость металлического золота в значительной степени влияют три фактора: концентрация в растворе окислителя и лиганда, образующего с золотом прочные комплексные соединения [39], а содержания этих компонентов в различных ландшафтных зонах различны.

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

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

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

Вместе с тем, в ореольных водах золотосульфидного кварцевого месторождения автором были зафиксированы политионат-ионы, концентрация которых достигает в пересчете на сульфат-ионы 40 мг/л. Отмечается прямая корреляционная связь между содержаниями золота и политионат-ионов (рис. 3.9). На основании этого можно предположить существование в ореольных водах месторождений не только тиосульфатных, но и политионатных комплексов золота типа $[\text{Au}(\text{S}_4\text{O}_6)_2]^-$ и $[\text{AuS}_4\text{O}_6]^-$.

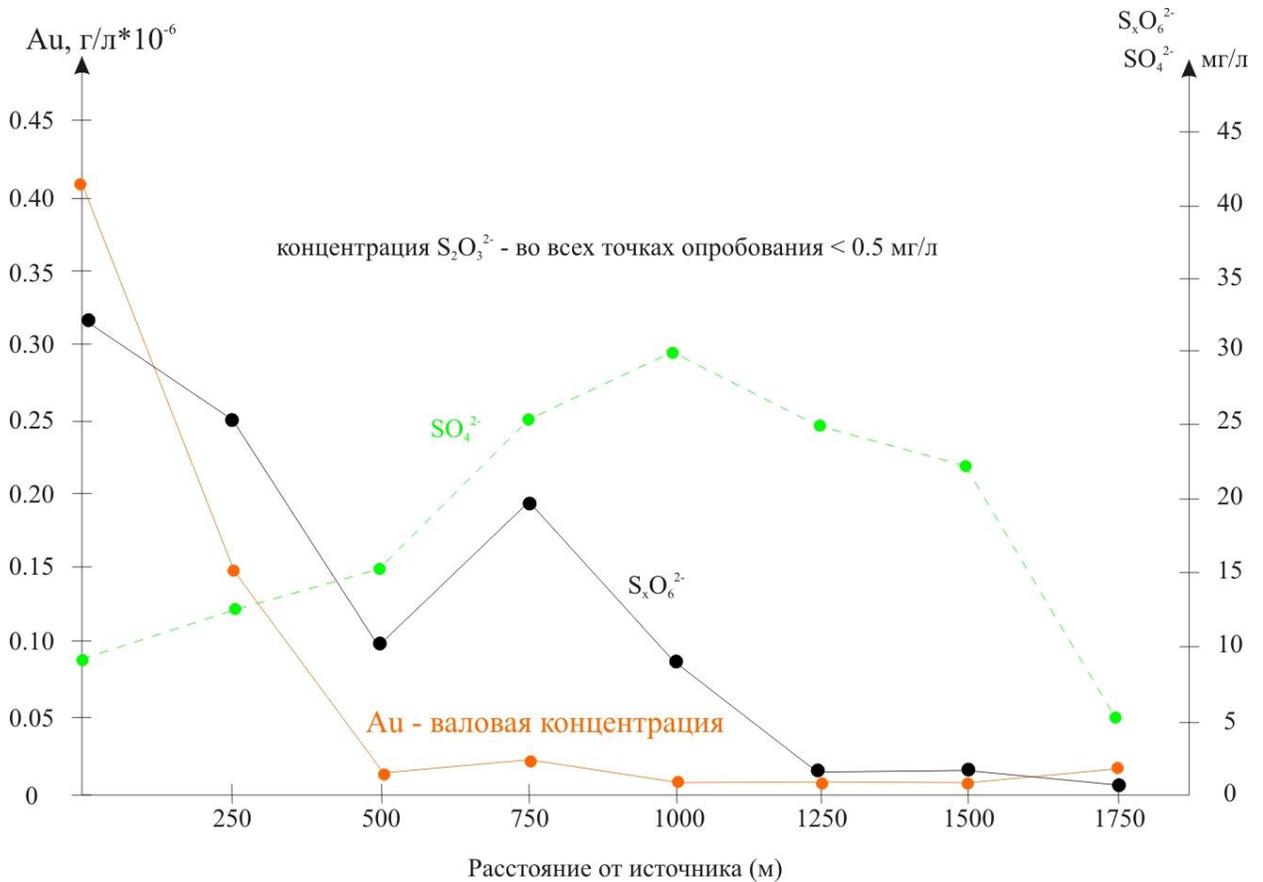


Рис.3.9 Изменение концентрации золота, сульфатов и полиитионатов по потоку рассеяния

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

Проведенные автором полевые экспериментальные работы (табл. 3.2) по определению форм миграции золота в водах одного из опробованных месторождений показали, что основной формой нахождения золота в ореольных (подземные условия) водах являются его комплексные ионы.

Подобные выводы следуют и из результатов исследований, полученных А.М. Плюсиным [38].

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

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

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



где L - лиганд.

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

Существенное влияние на изменение состояния золота в природных водах оказывают органические соединения. Этот факт принимает особенное значение при разгрузке, т.к. в поверхностных водотоках концентрация органических веществ гумусовой природы обычно в несколько раз больше, чем в подземных водах. Природная органика, особенно содержащая функциональные тиогруппы ($-\text{SH}$), может являться геохимическим

барьером для золота. Она способна образовывать нерастворимые в воде комплексные соединения золота, а также восстанавливать его до элементного с формированием золей.

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



где L - лиганд.

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

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

Существенную роль в восстановлении золота и образовании его микроагрегатов в поверхностных условиях играют микробиологические процессы [32, 35], так как тела микробов состоят, в том числе из углерода - восстановителя.

В работах Сорокина А.П. [50, 51] приводятся сведения о золотоносности и ЭПГ бурых углей Ерковецкого месторождения. Одним из возможных механизмов обогащения углей благородными металлами, ссылаясь на работы автора настоящей работы, является восстановление золота и ЭПГ из подземных вод на углеродном барьере углей (углерод окисляется, а ионное золото и ЭПГ, являясь сильным окислителем, восстанавливаются до элементного).

В статье В.И. Рождествиной, А.П. Сорокина [46] приведены сведения о первых находках в углях Ерковецкого бурогоугольного месторождения минералов самородных элементов Pd, Pt, Au, Ag и Au-Ag твердых растворов. Структурная организация зерен благородных металлов, а также большинства других минералов, обнаруженных в бурых углях, свидетельствует об их аутигенном парагенезисе. По мнению авторов статьи, поступление

благородных металлов в бурые угли возможно в ионной форме из поверхностных и подземных вод и в виде минеральных частиц, переносимых ветром из золотоносных районов.

В статье Ф.П. Кренделева "Растет ли золото в россыпях?" [25] приводится описание металлических предметов, покрытых оторочкой из золота, найденных в золотоносных россыпях.

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

Экспериментальные исследования по изучению форм миграции золота, выполненные по методике [1] в пределах одного из потоков рассеяния золоторудного месторождения показали, что в поверхностном водотоке происходит преобразование форм миграции золота (таб. 3.2). По мере удаления от зоны разгрузки ореольных (золотоносных) вод вниз по потоку рассеяния в поверхностной воде ручья постепенно уменьшается доля ионного золота, наблюдается рост концентрации золота, включенного в коллоидные частицы, на расстоянии 500-1000 м от источника практически всего золото уже находится во взвешенном состоянии и аккумулируется донными осадками.

Таким образом, в пределах гидрогеохимического потока рассеяния происходит преобразование форм миграции золота по схеме: ионно-молекулярная форма → коллоидная форма → взвесь. До 90 процентов от валового количества золота выпадает из воды в донные осадки в пределах 500-метрового участка потока рассеяния [1]. Подобные выводы были получены автором в результате анализа работы [38] А.М. Плюснина.

Почти полным подтверждением выводов автора [1] относительно выноса золота подземными водами в гидросеть, переноса и отложения его в руслах поверхностных водотоков является опубликованная позже работа французских авторов [62], где даже доля переотлагаемого золота, от выносимого подземными водами также оценивается в 90 %.

Предложенная модель обеспечивает образование мельчайших частиц высокопробного золота, рассеянного в аллювиальных отложениях и укрупнение низкопробного золота путем его рафинирования ионным растворенным в воде золотом,

которое выступает в роли цемента при образовании крупных агрегатов золота в аллювии. Ниже мы представим ряд схем, по которым может идти рост крупных золотых агрегатов.

3.3.4.3. Гидрогеохимические процессы перераспределения золота в подсистеме золотоносная россыпь

Исходя из общей теории нуклеации [15], компонент будет стремиться к осаждению на твердой фазе тем сильнее, чем больше высвобождаемая при этом свободная энергия (ΔG) и чем меньше энергия поверхности раздела (j). Свободная энергия относится к объему вещества и растет пропорционально кубу радиуса частицы с коэффициентом $4/3$, а энергия поверхности раздела связана с площадью поверхности частицы и увеличивается пропорционально квадрату радиуса с коэффициентом 4. Следовательно, компонент из раствора всегда стремится отложиться на более крупном агрегате (затравке). Существует определенный пороговый радиус частицы (для каждого вещества свой) с максимальной энергией $w = j - \Delta G$, относительно которого можно судить о стремлении к осаждению или растворению того или иного агрегата. Частицы с меньшим радиусом растворяются, с большим - являются центром для осаждения из раствора. Это явление вызывает укрупнение в водной среде самородных агрегатов золота. Осаждаться золоту из раствора с образованием тонкодисперсных частиц энергетически не выгодно. Причем термодинамически более обеспечена нуклеация на контакте не только с золотом и ЭПГ, но и другой твердой фазой. Примером такого процесса является осаждение в лабораторных условиях компонентов из раствора на стенках реакционного сосуда или на пылевидных суспензированных частицах. Таким образом, золото, находящееся в сростках с кварцем или другими минералами, может также быть гидрогенного (низкотемпературного) генезиса.

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

Следует отметить, что существует ряд работ [35], в которых рассматривается механизм микробиологического преобразования тонкого золота в донных осадках в крупные агрегаты. Скорость этого процесса по экспериментальным данным измеряется десятками дней.

Представленные механизмы приводят к образованию гидрогенных агрегатов золота, которые обладают некоторыми отличиями по сравнению с золотом первичным, рудным. Во-первых, такие образования высокопробны (из-за растворения элементов-примесей). Так, в пределах [53] Усть-Депской зоны офиолитов (участок Гарь II) пробность золотин, обнаруженных в аллювиальных россыпях, достигала, по нашим данным, 992, а высокопробная внешняя оторочка имела пробность 1000 (данные микрозондового анализа). В шлиховых пробах С. Батуриным, кроме высокопробных золотин, были обнаружены золоченые, частично или полностью, фрагменты медной проволоки и свинцовой дроби. Во-вторых, при рафинировании и просто осаждении формируется зональность золотины: внешний пласт более высокопробен по отношению к центральной (ядру) части зерна (высокопробная оторочка). В-третьих, самородное золото, выращенное в условиях, приближенных к гипергенным, отличается специфическими губчатыми, порошковатыми, эмульсионными, пленочными и дендритовидными формами [60]. Золотины такого вида находились нами в аллювиальных отложениях практически всех опробованных месторождений.

3.3.4.4 Методика оценки масштабов гидрогенного россыпеобразования золота в руслах поверхностных водотоков

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

Для определения количества золота, выносимого и переотлагаемого поверхностными водами, была построена "Карта-схема интенсивности переноса растворенного золота поверхностными водами" (рис. 3.10).

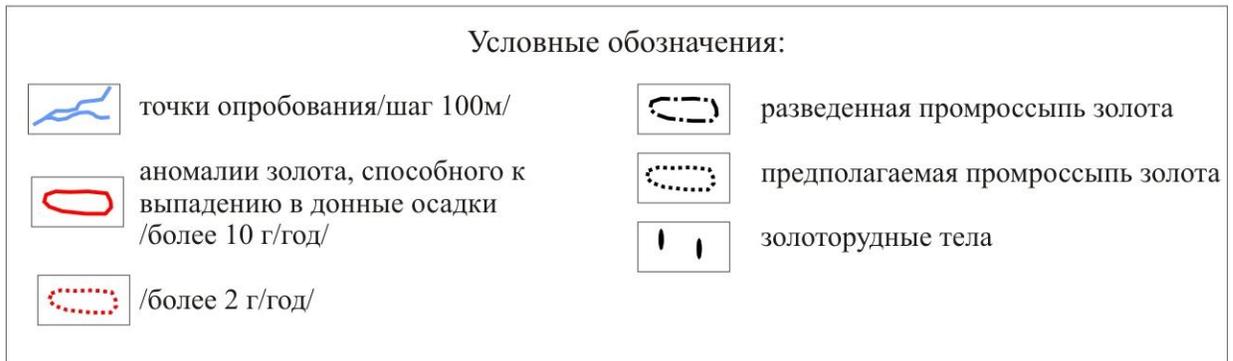
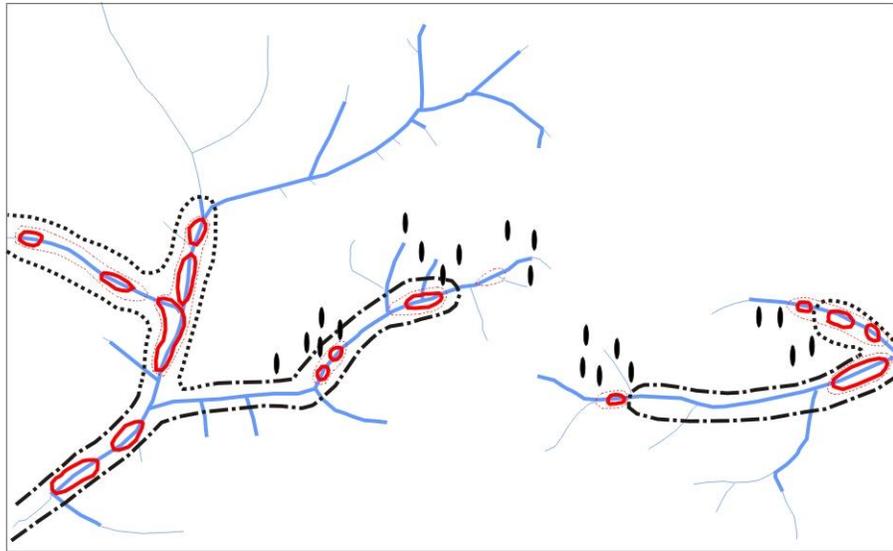


Рис. 3.10 Карта-схема интенсивности переноса растворенного золота поверхностными водами

Методика построения данной карты следующая. Сначала по результатам гидрогеохимической съемки был определен местный гидрогеохимический фон концентрации золота в поверхностных водах. При этом принималось, что такое содержание соответствует равновесному состоянию, не вызывает выпадения золота из раствора и, следовательно, не вносит своего вклада в образование гидrogenных россыпей. Те зоны, где концентрация превышала фоновые значения, являются перспективными на образование самородного золота, потенциально способного к выпадению в донные осадки, рассчитывалось как разница между концентрациями в данной точке и фоновой.

Для того, чтобы перейти от концентраций компонента к его количеству, переносимому в единицу времени, необходимо знать расходы ручьев. В процессе съемки

производились замеры расходов поверхностных водотоков в каждой опробуемой точке. При этом определялось поперечное сечение русла и скорость движения воды. Однако данный способ не позволил получить корректные результаты, так как, во-первых, часто встречались "пропадающие" ручьи с большой долей подруслового стока и, во-вторых, некоторые водотоки имели не одно, а несколько русел или вообще представляли из себя рассредоточенный водоток. Поэтому для оценки расходов была привлечена методика для определения среднего многолетнего расхода рек и ручьев Нижнего Приамурья А.И. Зеленого [16]. После расчета расходов во всех опробуемых точках выяснилось, что результаты, полученные по обоим методикам, мало отличаются друг от друга.

Далее в каждой перспективной точке (концентрация золота превышает фоновую) потенциально благоприятное для выпадения содержание золота умножалось на расход воды в данном сечении и в итоге получалось количество избыточного (ионный сток) золота, переносимого водами ручья в единицу времени.

По значениям этих количеств находились аномальные участки. В качестве критерия слабоконтрастных аномалий было выбрано количество 2 г/год, критерия высококонтрастных - 10 г/год. Выявленные таким образом участки полагались основными поставщиками гидрогенного золота в донные осадки, и далее подсчет общего количества осажденного металла велся только по этим зонам. Причем принималось, что выпадение золота из раствора происходит только в нижней части аномального отрезка ручья (хвоста), а на всем остальном его протяжении переносится транзитом.

Как видно из изложенного выше, в расчеты сознательно внесен коэффициент запаса для того, чтобы оценить именно минимально возможную массу золота, осаждающегося из вод ручьев. Здесь надо отметить также, что расчеты выполнялись по результатам съемки, проводившейся только в меженные периоды, когда концентрация золота в поверхностных водах минимальна (рис. 3.11).

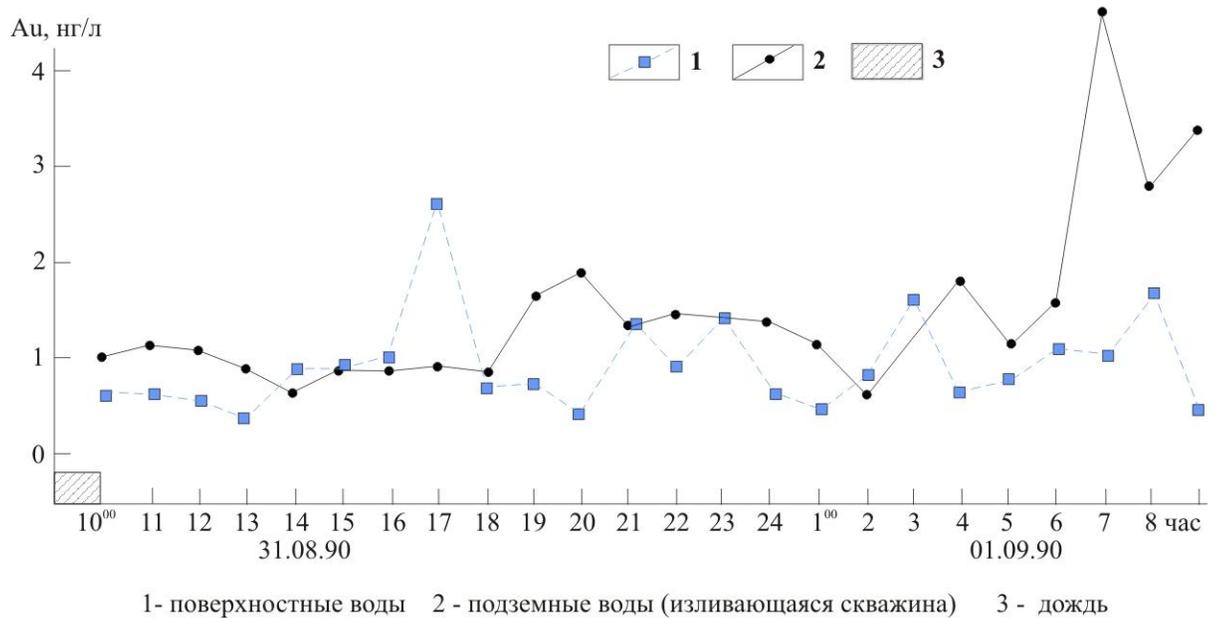
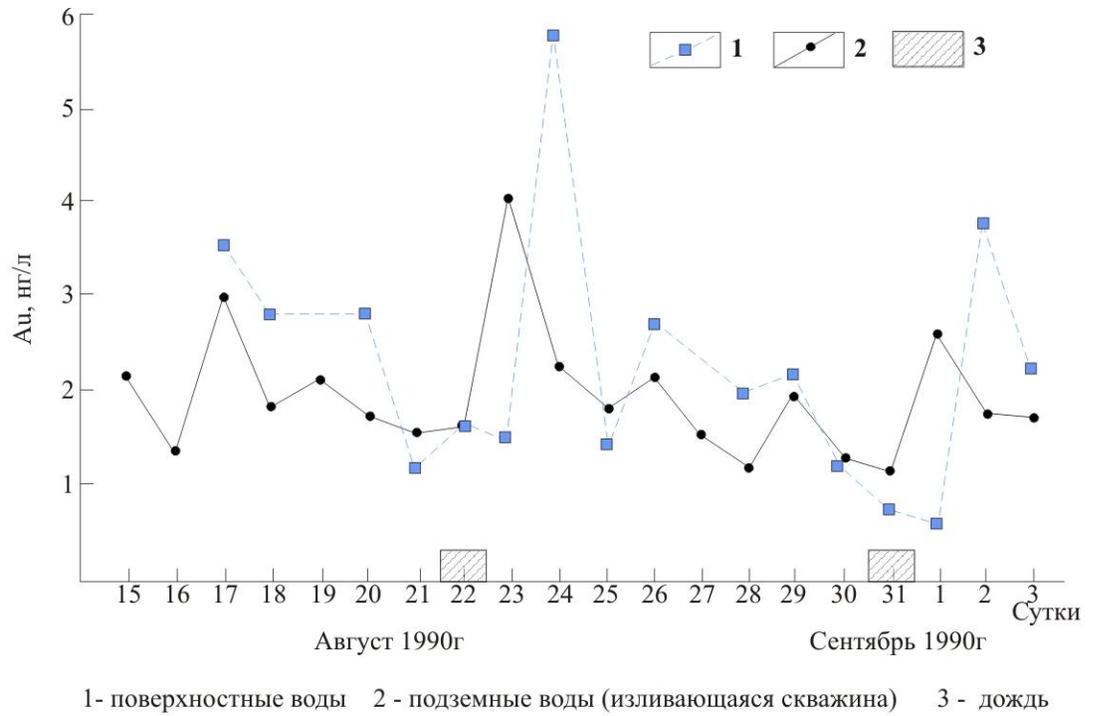


Рис. 3.11 Графики режимных наблюдений за ионным стоком золота

В итоге представленные оценки показали, что ежегодно на опробованной площади (рис. 3.10) из вод поверхностных водотоков осаждается 0.11 кг золота. При экстраполяции на 10 000 лет (возраст современных четвертичных отложений) оказывается, что за этого период в донные осадки бассейнов ручьев отложилось 1100 кг гидрогенного золота.

Полученные значения соизмеримы с объемами добычи и доказывают существенный вклад гидрогенного преобразования золота в формирование его аллювиальных россыпей.

В пределах исследованной площади (рис. 3.10) золотоносные россыпи генетически связаны с золоторудными телами, однако мы стоим на позиции, что коренными источниками золотоносных россыпей могут выступать различные горные породы с повышенными фоновыми концентрациями золота, выносимого подземными водами.

Как отмечалось, приведенный масштаб выноса и переотложения золота подземными и поверхностными водами получен лишь при оценке гидрогеохимических аномалий. Перенос золота фоновыми водами в расчетах не учитывался. Однако масштабы такого переноса могут оказаться значительными. Расчеты [62] показали, что вынос золота фоновыми водами бассейна реки Конго в Атлантический океан составляет 2.86 т/год в растворенной и 2.95 т/год во взвешенной форме. Масштабы россыпеобразования на геохимических барьерах шельфа еще предстоит оценить.

Выводы

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

4. Величина гидрогенной составляющей золота в различных аллювиальных россыпях колеблется от первых до десятков процентов и зависит от физико-химических условий миграции золота.

3.3.5. Гидрогеохимия Кондерского ультраосновного массива

Геологическое строение гольца Кондер рассмотрено в [7, 28]. Кондерский ультраосновной массив (КУМ) находится на севере Хабаровского края, имеет правильную округлую форму, концентрически зональное строение. Данный массив занимает пониженную часть гольца Кондер. Размеры его колеблются в поперечнике от 6.1 до 7 км. Центральная часть массива сложена дунитами, а также перидотитами и пироксенитами. В периферийной части массива и в пределах дунитового ядра встречаются щелочные пегматиты, диориты, диорит-сиениты, нефелиновые сиениты.

Формирование КУМ сопровождалось сложной концентрической дислокацией платформенного чехла, представленного среднерейскими алеролитами и песчаниками кондерской и имнинской свит. В результате этой дислокации вокруг Кондерского массива образовалась кольцевая антиклинальная структура [7, 28]. Внешнее ее крыло (с падением от массива под углами 30-60°) сложено неравномерно ороговикованными алевролитами и песчаниками, а внутреннее, по-видимому, взброшенное крыло (с падением под массив под углами 45-80°) представлено мелкозернистыми гнейсами, плагиомигматитами, кварцитами и мраморами, содержит тела гранитов и плагиогранитов [28].

Район КУМ относится к среднегорным мерзлотным ландшафтам.

Мерзотно-гидрогеологические условия КУМ обусловлены его расположением в области прерывистой и массивно-островной многолетней мерзлоты. Многолетнемерзлые породы занимают 30 % площади распространения аллювиальных отложений мощностью до 4 м в пределах КУМ и до 25 м за его пределами. Склоны и водоразделы гольца находятся в зоне сплошного развития многолетней мерзлоты, мощность которой, по-видимому, превышает 150 м. Основные водотоки района - реки Кондер и Уоргалан, которые в зимние месяцы перемерзают, что приводит к формированию крупных наледей по долинам этих рек. В холодный период года примерно в течение 150-160 дней поверхностный сток отсутствует.

В районе КУМ выделяются основные водоносные комплексы: частично промороженные четвертичные аллювиальные отложения и рифейские осадочные породы, также интрузивные образования архея и мезозоя, метаморфические породы архея.

В структурно-гидрогеологическом отношении рассматриваемая территория, расположенная на окраине Восточно-Сибирской артезианской области, в которой рифейский комплекс образует чехол, а комплекс метаморфических и интрузивных пород слагает фундамент. В гидрогеологическом массиве КУМ породы фундамента, содержащие трещинные и трещинно-жильные воды, выходят на поверхность. В долинах они перекрыты комплексом частично промороженных четвертичных отложений.

Водоносный горизонт аллювиальных отложений приурочен к талым горным породам прируслового талика. Он сложен галечниками с валунами, гравием, супесью, суглинками. Мощность водоносного горизонта изменяется от 1 до 6 м в верховьях р. Кондер, увеличиваясь в долине р. Уоргалан до 25 м. Воды безнапорные гидравлически тесно связаны с поверхностными. На участках развития многолетнемерзлых пород подземные воды приобретают напор, их уровень устанавливается на глубине 0-4 м от поверхности. Подмерзлотные воды коренных пород – напорные, их разгрузка осуществляется в гидросеть через сквозные талики в аллювиальные отложения. Очаги концентрированной разгрузки подземных вод в зимний период фиксируются в пределах КУМ на участках развития двух крупных наледей. Объем первой наледи достигает 0.3 млн. м³, а второй – 1.2 млн. м³. Питаются подземные воды в летний период за счет атмосферных осадков и вод сезонно-талого слоя через сквозные талики.

Изучение гидрогеологии КУМ началось после открытия по рекам Кондер и Уоргалан крупной платиновой россыпи. Результаты этих исследований часто были противоречивы и носят узконаправленный характер, поскольку в основном содержат данные о золоте и элементах группы Pt и Fe [18, 26, 27] в коренных породах КУМ. Платиноиды КУМ представлены железоплатиновыми твердыми растворами [44] и отвечают изоферроплатине Pt₃Fe с примесями Ir, Ru и Cu. Не исключена возможность нахождения Pt в межзерновом пространстве дунитов. Отмечена высокая коррелируемость содержаний Au и Pt в дунитах КУМ [27], что указывает на единый источник их образования. Целью гидрогеохимических работ было выявление геохимических закономерностей связи

коренной платиноносности Кондерских дунитов с аллювиальной россыпью изоферроплатины.

Гидрогеохимические особенности КУМ были изучены по более чем 200 химическим анализам и 120 инструментальным нейтронно-активационным анализам воды [47]. Гидрогеохимическое опробование показало различие в минерализации надмерзлотных вод сезонного и сезонно-водоносного слоев водоносных комплексов и подмерзлотных вод. Минерализация подземных над- и подмерзлотных вод равна соответственно 30-50 и 70-100 мг/л. Разница в минерализации над- и подмерзлотных вод объясняется ухудшением с глубиной темпа водообмена и уменьшением величины окислительно-восстановительного потенциала. В подмерзлотных водах возрастает щелочность рН до 7.5-8.2, количество двухвалентного железа – до 6 мг/л, марганца – до 0.1 мг/л, в нижней части водоносного комплекса появляется сероводород.

Подмерзлотные воды в пределах развития ультраосновных пород существенно отличаются от подмерзлотных вод осадочных пород по более низкому содержанию сульфат-иона и более высокому магния; по величине рН, что связано с наличием в пределах КУМ щелочных разностей изверженных пород. Сульфат-ион в водах ультраосновных пород содержится в небольших количествах, чаще всего до 2 мг/л, что объясняется их низкой сульфидностью. Концентрация Mg в водах ультраосновного массива относительно высокая – до 20 мг/л. Важно отметить, что она обычно выше, чем у Ca – до 5 мг/л, что отражает соотношение этих компонентов в интрузивных породах КУМ, в минеральном составе которых важное место занимает магнезиальный оливин. В осадочных породах рифейских отложений сульфидные минералы в виду включений встречаются довольно часто, а содержание Ca превышает содержание Mg. Это отражено в катионном составе вод.

Подмерзлотные воды ультраосновных пород массива в верхней части зоны трещиноватости (до 85 м) преимущественно гидрокарбонатного магниевого состава минерализацией 0.06 г/л, рН = 8.2, а в нижней части (100-800 м) – гидрокарбонатного натриевого состава (Na до 56 мг/л) минерализацией до 0.28 г/л, рН = 9.3. Таким образом, установлена определенная гидрохимическая зональность Кондерского ультраосновного массива: верхняя зона подмерзлотных вод гидрокарбонатного магниевого состава, нижняя зона – гидрокарбонатного натриевого состава с повышенными концентрациями сульфид-

и гидросульфид-ионов (до 12 мг/л). Формирование подобной гидрохимической зональности в пределах КУМ, вероятно, связано с наличием изверженных щелочных пород и метаморфизацией гидрокарбонатных магниевых вод в гидрокарбонатные натриевые с увеличением глубины циркуляции.

Воды верхней части зоны трещиноватости разгружаются в пределах КУМ по сквозным таликам, приуроченным к долинам ручьев и р. Кондер, образуя в зимний период 2 наледи. Разгрузка вод нижней гидрогеохимической зоны в пределах КУМ не обнаружена. Предполагается, что эти воды дренируются по зоне повышенной трещиноватости вдоль тектонического нарушения среди интрузивных пород вниз по долине р. Кондер, смешиваясь за пределами КУМ с водами комплекса рифейских осадочных пород. Подтверждается это данными, полученными по скважине, расположенной по долине р. Кондер в 2 км от устья, в которой в интервале 20-140 м вскрыты напорные гидрокарбонатные воды смешанного катионного состава с $pH=9$ и содержанием Na до 30 мг/л.

С целью изучения гидрогеохимии редких и рассеянных элементов в природных водах КУМ было проведено опробование большинства поверхностных водотоков и родников в пределах Кондерской кольцевой структуры с шагом опробования 300-500 м.

В пробах нейтронно-активационным анализом определены следующие элементы: Au, Pt, Ir, Os, La, Sm, Ce, Sc, W, Re, Hf, Ta. Такие элементы как La, Sm, Ce, Sc, W, Re, Hf, Ta – элементы-примеси в породообразующих и рудных минералах КУМ. Рассмотрены корреляционные зависимости между этими элементами и благородными металлами (Au, Pt, Ir, Os) в природных водах КУМ.

Низкая встречаемость (менее 50 %) Pt, Ir, Os, Ce, Hf, Ta, Re, W в природных водах Кондерского массива не позволяет оценить их фоновые концентрации, а также корреляционные связи между этими элементами.

Элементы группы La – Ce, Sm, La, являясь типичными элементами-гидролизатами [21], т.е. основные формы миграции этих элементов в природных водах КУМ с pH порядка 6-8, представленные гидрооксокомплексами, не образуют гидрогеохимических аномалий. Предполагается, что главный источник их поступления в природные воды – породообразующие пироксены и акцессорный апатит, встречающиеся в породах КУМ.

Значимых корреляционных связей между элементами группы лантана и благородными металлами в природных водах массива не выявлено.

Предел чувствительности инструментального нейтронно-активационного анализа на Pt, Ir, Os не позволяет оценить фоновые содержания данных элементов в водах. Поэтому слабоконтрастные гидрогеохимические аномалии могли быть не зафиксированы. Большинство выявленных гидрогеохимических аномалий элементов группы Pt (Pt, Ir, Os) и Au приурочены к верховым ручьям первого порядка и связаны с разгрузкой слабо кислых надмерзлотных вод сезонно-талого слоя (рН 6.1-7.1). Протяженность гидрогеохимических аномалий благородных металлов не превышает 500 м. В пределах развития двух Кондерских наледей также выявлена гидрогеохимическая аномалия, сформированная за счет разгрузки напорных подмерзлотных щелочных (рН до 8.2) вод в центральной части КУМ.

Гидрогеохимические аномалии платины расположены гипсометрически выше по потоку от известных россыпей того же металла, что позволяет сделать вывод о принадлежности этих аномалий к коренным, а не к россыпным источникам, характерным для КУМ, и предположить существование процессов выделения платины в донные осадки из вод сезонно-талого слоя, а также процессов выноса платины подмерзлотными водами и осаждения ее в местах их разгрузки в поверхностные водотоки.

Золото обнаружено во всех проанализированных пробах. Выделенные аномалии по этому элементу часто совпадают по площади с аномалиями платины, что указывает на единый коренной источник поступления их в подземные воды.

Относительно небольшая протяженность (до 500 м) гидрогеохимических аномалий Au и Pt определяет неустойчивость их химических соединений в поверхностных водах. Высокая коррелируемость Au и Pt в природных водах, выявленная в пределах КУМ, а также исследования, проведенные другими авторами [18], позволяют сделать вывод о сходстве поведения Au и Pt в гидрогеохимических процессах.

Термодинамические расчеты [69], а также экспериментальные данные по растворимости платины [4, 12] показали, что основная форма миграции платины в водах Кондерского массива – комплексные гидрооксо-ионы. Их концентрация, особенно в щелочной среде, может достигать первых микрограммов в литре, что подтверждает реальность полученных результатов полевого опробования. Интересен факт обнаружения аномальных

концентраций платины (1.15 мкг/л) в подземных водах на глубине 100-800 м зоны трещиноватости КУМ, где отмечены повышенные концентрации сульфид- и гидросульфид-ионов, рН = 9.3. Возможной формой миграции платины в таких водах может быть комплексные ионы $Pt(HS)_4^{2-}$ [69].

Обнаруженные гидрогеохимические аномалии платины в поверхностных водотоках КУМ, с одной стороны, связаны с неравномерностью распределения платины в массиве, с другой, - с дискретностью разгрузки напорных трещинных и трещинно-жильных подмерзлотных вод по сквозным таликам.

Таким образом, в зоне гипергенеза ультраосновных пород КУМ активно происходит вынос платины подземными водами в поверхностные водотоки, где она может накапливаться в донных рыхлых осадках на геохимических барьерах. Балансовые расчеты показали, что подмерзлотные воды в пределах КУМ (естественные ресурсы подземных вод 7.7 тыс. м³/сут) со средней концентрацией платины 0.7 мкг/л могут выносить минимум до 1-2 кг металла, который осаждается на геохимических барьерах при контакте с поверхностными водами.

Полученные данные позволяют предположить возможность гидрогенного происхождения части платины в россыпях района КУМ. Выполненными работами доказана перспективность гидрогеохимического метода при поисках элементов группы платины. Исходя их истории геологического развития территории в кайнозойское время, данные по содержаниям платиноидов в природных водах могут служить базой независимой оценки прогнозных ресурсов этих металлов, накопившихся в рыхлых аллювиальных отложениях.

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

Процесс формирования платиновых аллювиальных россыпей до последнего времени связывался лишь с физическим выветриванием платиносодержащих горных пород в пределах бассейнов водосбора рек и переотложением высвобожденных минералов платины в руслах поверхностных водотоков. При таком объяснении принималось во внимание, что минералы платины не растворяются в воде.

При участии автора в 1981-1992 гг. были проведены гидрогеохимическис исследования на Покровском золоторудном поле [20, 47], Кондерском ультраосновном массиве [7, 21],

Усть-Депской зоне офиолитов [53], которые позволили оценить, применив нейтронно-активационный анализ (НАА), концентрации элементов платиновой группы (ЭПГ) в подземных и поверхностных водах и современные масштабы их выноса в растворенном виде в гидросеть районов исследований.

J. Bowles [63] выдвинул гипотезу, согласно которой для объяснения перераспределения минералов платиновой группы (МПП) привлекался механизм растворения подземными водами рассеянных в анортозитах ЭПГ, переноса их в ручьи, где платина ремобилизуется и происходит рост кристаллов (минералов) МПП. Им же был применен метод аналогии изучения поведения платины с золотом при исследовании латеритных кор выветривания.

Автор поддерживает эту гипотезу [3] и доказываем ее реальность в настоящей работе. Методика гидрогеохимического опробования и анализа рассмотрена в работе автора [1].

Усть-Депская зона офиолитов. Район исследований [6, 53] включал бассейн реки Гарь-2, характеризующийся равнинным рельефом с развитием многолетней мерзлоты долинного типа. Территория сильно заболочена по долинам рек, в которых в настоящее время известны промроссыпы золота и МПП (осмистого иридия и изоферроплатины).

Сведения о коренных источниках россыпей золота и МПП отсутствуют. Предполагалось, что коренными источниками МПП в россыпях являются тела серпентенинов. Проведенный пробирный химико-спектральный анализ последних (10 проб) показал, что концентрация ЭПГ и золота соизмеримы с фоновыми для ультраосновных пород.

С целью поисков коренных рудопроявлений МПП и золота была выполнена гидрогеохимическая съемка притоков реки Гарь-2 с шагом опробования 250 метров (рис. 3.4).

По данным статистической обработки НАА гидрохимических проб (таблица 3.6) была построена карта аномалий золота, платины, иридия, осмия в водах поверхностных водотоков бассейна реки Гарь-2 (рис. 3. 4).

Аномалии золота, платины, иридия часто совпадают в плане (особенно золота и платины). Это указывает на единый источник их поступления в подземные воды и сходство поведения в геохимических процессах.

Пространственная связь между телами серпентинитов и гидрогеохимическими аномалиями не выявлена. Образование гидрогеохимических аномалий золота и платины может быть связано не только с выносом этих элементов из коренных рудопоявлений, но и с накоплением их в подземных водах при фильтрации последних через массивы ультраосновных пород типа гарцбургитов (с ним связаны серпентиниты), содержащих рассеянные платину и золото. Интенсивность выноса золота и платины из руд (коренных пород) значительна. Например, две из гидрогеохимических аномалий в верховьях ручьев, где разгружаются подземные воды, очень контрастные: концентрация золота в них колеблется от 0.3 до 0.5 мкг/л при средних 0.01 мкг/л, платины от 8 до 5 мкг/л при средних 0.5 мкг/л; протяженность аномалий не превышает 500 м.

Балансовым методом несложно подсчитать, что родник с расходом 1 л/сек вынесет 15.7 г золота и 189 г платины в год.

Таким образом, результаты гидрогеохимического опробования поверхностных вод на исследуемом участке показали значительный вынос ЭПГ и золота подземными водами в гидросеть района, который при экстраполяции на возраст четвертичных аллювиальных отложений соизмерим с объемами добытого из промрассыпи МПГ и золота.

Кондерский ультраосновной массив [7,21] занимает пониженную область гольца Кондер. Центральная часть массива сложена дунитами, перидотитами, пироксенитами. Район относится к среднегодовым мерзлотным ландшафтам. Многолетнемерзлотные породы занимают более 30% площади распространения аллювиальных отложений. Склоны и водоразделы находятся в зоне сплошного развития многолетней мерзлоты, мощность которой превышает 100-150 м. В холодный период года в течение 150-160 дней поверхностный сток отсутствует и в центральной части массива формируются две Кондерские наледи объемом 0.3 млн.м³ и 1.2 млн. м³. Подмерзлотные воды ультраосновных пород массива в верхней части зоны трещиноватости (до 85 м) преимущественно гидрокарбонатного магниевого состава с минерализацией 60 мг/л, pH 8.2, а в нижней части (100-800 м) - гидрокарбонатного натриевого состава (концентрация Na⁺ до 56 мг/л) с минерализацией до 280 мг/л, pH-9.3. Таким образом, установлена определенная гидрогеохимическая зональность Кондерского ультраосновного массива, верхняя зона подмерзлотных вод гидрокарбонатного магниевого состава, нижняя зона

гидрокарбонатного натриевого состава с повышенными концентрациями сульфида гидросульфид-ионов (до 12 мг/л).

Формирование подобной гидрогеохимической зональности в пределах массива связано с криогенной метоморфизацией подземных вод при их промерзании. В процессе последовательных фазовых переходов [17] вода-лед-вода происходит повышение минерализации подземных вод. Состав воды при этом из гидрокарбонатного кальциевого преобразуется в гидрокарбонатный магниевый и далее при понижении температуры - в гидрокарбонатный натриевый. Влияние криогенеза на перераспределение золота и платины в процессе выветривания еще предстоит оценить, но уже сейчас можно утверждать, что процесс промерзания золото-платиносодержащих водных растворов ведет к резкому концентрированию их при образовании льда в остаточном растворе вымораживания.

В долине реки Кондер, протекающей по одноименному массиву, известна промроссыпь платины.

С целью изучения гидрогеохимии элементов группы платины и золота было проведено опробование большинства водотоков и родников в пределах Кондерской кольцевой структуры с шагом 300-500 м (рис.5) [21]. Результаты НАА отражены в таблице 3.6.

Большинство выявленных гидрогеохимических аномалий (рис. 2) платины и золота совпадают и приурочены к верховьям ручьев. В районе, где образуются отмеченные выше наледи, также выявлена гидрогеохимическая аномалия, сформированная за счет разгрузки напорных подмерзлотных вод в центральной части Кондерского массива.

Протяженность гидрогеохимических аномалий золота и платины так же, как на участке Гарь-2, была относительно небольшой (до 500 м). Балансовые расчеты показывают, что масштабы выноса платины значительны. Подземными водами с Кондерского массива выносятся ~2 тонны в год. В расчет принимался подземный сток, оцененный по образованию (объему) наледей и средней концентрации платины в наледообразующих водах 0.5 мкг/л.

В более ранних работах [1, 2] нами оценивались результаты исследований в области гидрогеохимии золота. Было показано, что гидрогеохимические потоки его рассеяния не превышают 500 м. Это же было отмечено и в настоящей работе. Было выявлено, что в

пределах гидрогеохимических аномалий происходит преобразование форм миграции золота по схеме: комплексная ионная форма → псевдоколлоидная форма → взвесь. До 90% золота выпадает из воды в пределах 500-метрового потока рассеяния. Этот механизм преобразования различных форм золота в поверхностном водотоке подтвержден натурными экспериментами [1].

Другим доказательством является тот факт, что выявленные гидрогеохимические аномалии золота в большинстве случаев находятся в головках известных аллювиальных россыпей золота и связаны с разгрузкой подземных вод. Эти аномалии характеризуют интенсивность подпитки россыпей водородным золотом [1, 2]. При этом гипергенное (гидрогениое) золото характеризуется кристаллическими, эмульгированными, дендритовидными формами, были также найдены кусочки медной проволоки и охотничья свинцовая дробь, частично или полностью покрытые высокопробным золотом.

Поведение золота и платины в геохимических процессах имеет много общего, на что указывают как наши исследования [47], так и работы других авторов [20,64]. В настоящей работе на данную аналогию указывают пространственное совпадение аномалий рассматриваемых элементов и их общая небольшая протяженность (до 500 м). Таким образом, правомерно процессы преобразования золота в водах потоков рассеяния рассматривать и для платины. Не выясненным остается количество переотлагаемой платины. Если для золота фоновые концентрации определяются достоверно, что позволяет рассчитать количество выпадаемого золота (90% от выносимого из пород), то для платины фоновые концентрации не определены, а в рассматриваемых случаях равны пределу чувствительности выбранного метода анализа.

Полученные данные полевых опробований позволяют сделать вывод об относительно хорошей миграционной способности платины в зоне гипергенеза. Подобные выводы были получены Ковалевским А.Л. [22] при изучении химического состава золы растений и коры выветривания на сереброрудном поле. На наш взгляд, данный вывод сомнителен.

Наряду с относительно хорошей миграционной способностью в зоне гипергенеза. для платины характерно накопление на сорбционном барьере [69] (углеродистые и лимонитизированные разности пород). Таким образом, исходя из аналогии с золотом, механизм перераспределения платины в системе (коренная порода → подземные воды → поверхностные воды → аллювиальная россыпь), заключается в следующем: подземные

воды (окислительные условия для платины) растворяют рассеянную платину коренных пород или рудных образований и в форме комплексных ионов и соответствующих им коллоидов переносят их в поверхностные водотоки. При разгрузке подземных вод (рН 8.2-9.3; Eh = 400-500 mv) происходит их смешение с поверхностными водами, резкое изменение физико-химических условий (рН 6.5-7.0; Eh = 200-300 mv) (геохимический барьер), приводящее к адсорбции комплексов платины на дисперсном материале (Fe₂O₃, MnO₂), возможно, восстановлению ее до элементного состояния и выпадению агрегатов платины в донные осадки вместе с дисперсными частицами. Если для золота известны и морфология, и процессы укрупнения его агрегатов в аллювиальных россыпях [33,60], то для платины такого рода процессы не изучены. Можно лишь предполагать, основываясь на ряд напряжений металлов, что агрегаты самородного железа и другие металлы в самородном состоянии в аллювии могут восстанавливать платину с образованием железо-платиновых агрегатов по реакции:



ВЫВОДЫ

1. В геохимических процессах в зоне гипергенеза в поведении платины много общего с золотом, поэтому на первых этапах изучения гидрогеохимии платины возможно применение метода аналогий.
2. Ультраосновные породы могут служить коренными источниками золото-платиносодержащих аллювиальных россыпей гидрогенного генезиса.
3. Механизм обогащения аллювиальных россыпей золота и платины заключается в растворении рассеянных золота и платины коренных ультраосновных пород, переносе их в поверхностные водотоки и выпадении в донные осадки в момент разгрузки подземных вод.

3.3.7 О механизме обогащения никелевых кор выветривания ЭПГ

Поставленная проблема в геологической литературе освещена крайне слабо. Вместе с тем месторождения железных и никелевых руд кор выветривания хорошо известны в России (Кемпирсайское, Аккермановское, Сахаринское и другие) и за рубежом (в Новой Каледонии, Кубе, Гвинее и т.д.). Латеритные коры выветривания развившиеся на

массивах ультрамафитов различного возраста, формировались в киммерийскую и особенно в альпийскую эпохи. При физическом и химическом выветривании ультрамафитов в условиях разного, в том числе тропического климата, происходило разрушение оливина, ортопироксена, клинопироксена, серпентина, сульфидов, магнетита, хромшпинелидов, содержавших главным образом акцессорную фазу минералов платиновой группы. При этом минералы платиновой группы, с одной стороны, высвобождались, образуя в дальнейшем механический осадок в виде россыпей, в которых платиновые зерна часто обнаруживают сростки со всеми порообразующими и другими минералами ультрамафитов. С другой стороны, они переходили в раствор и перемещались в пределах кор выветривания с тенденцией концентрирования и дальнейшего осаждения и перекристаллизации в виде колломорфных зерен или микроконкреций с радиально-лучистой или зональной структурой.

Первым, кто обратил внимание на возможность растворения металлов платиновой группы в природных растворителях почвенной воды и их переноса в растворенном состоянии, был Н.К. Высоцкий [14]. Он также указывал на изменение состава платины и в процессе переноса, подчеркивая, что по мере измельчения цвет платины россыпи становится более светлым, так как происходит ее освобождение от механических включений и химическое очищение, ибо по сравнению с коренной россыпная платина уральских месторождений обогащена платиной и железом и обеднена медью, палладием и другими металлами платиновой группы.

П. Вагнер [12] по этому же поводу писал, что «полевошпатовый гарцбургит горизонта Меренского обычно на глубине до 76 см и более покрыт пятнами и полосами вторичного лимонита и там, где это имеет место, обнаруживает очень хорошее содержание платины, достигающее до 17 г и больше на 1 т». Об этом же свидетельствуют факты обрастания россыпных частиц золота минералами платиновой группы.

Процесс формирования платиноносных аллювиальных россыпей и кор выветривания до последнего времени связывался лишь с физическим выветриванием платиносодержащих горных пород. При таком объяснении принималось, что минералы группы платины не растворяются в воде. J. Bowles [63,64, 65] выдвигается гипотеза, согласно которой для объяснения перераспределения платиновых минералов в коре выветривания анортозитового массива и формирования платиносодержащих

аллювиальных россыпей принималась модель, заключающаяся в том, что подземные воды мобилизуют (растворяют) рассеянную платину анортозитов и переносят ее в ручьи, где платина ремобилизуется, и происходит рост кристаллов (минералов) металлов группы платины. Им же [13] был применен метод аналогии изучения поведения платины с золотом при исследовании латеритных кор выветривания. Автор поддерживает такой подход к изучению платины в зоне гипергенеза [3,6], учитывая ее высокие корреляционные связи с золотом в ореольных водах Покровского золоторудного месторождения [20, 47], а также в поверхностных и подземных водах Кондерского ультраосновного массива [21].

Балансовые расчеты [7] показывают, что масштабы выноса платины значительны. Так, с Кондерского ультраосновного массива выносятся подземными водами до 2 кг платины в год (рис. 3.5). Аномалии платины находятся в головках известных промроссыпей. Применяя метод аналогии с золотом, для которого обосновано формирование гидrogenных месторождений, аллювиальных россыпей и стратиформных месторождений [1], можно предполагать и существование гидrogenных месторождений платины латеритных кор выветривания. Механизм заключается в растворении платины подземными водами и переотложении ее на геохимических барьерах, которыми могут служить лимонитизированные разности пород или обогащенные органическими веществами горными породы. Модель накопления платины горными породами на геохимическом барьере может идти по механизму сорбции на гидроокислах железа или глинистых минералах или комплексообразования с органическими веществами. Приведем ряд работ, доказывающих хорошую миграционную способность платины в зоне выветривания.

Термодинамические расчеты [69] показывают, что основной формой миграции платины в зоне выветривания ультраосновных пород, где водородный показатель достигает 9.5 (по данным [15] $\text{pH} = 12$), являются комплексные ионы $\text{Pt}(\text{OH})_4^{2-}$ и соответствующие им коллоиды. Их концентрация, особенно в щелочной среде, может достигать нескольких микрограммов в литре. В.W. Mountain и S.A. Wood [61] отмечают, что растворимость металлической платины в 1M растворе Na_2S составляет 1 мкг/л. А.Л. Ковалевский [22] при изучении химического состава золы растений и коры выветривания на серебрянорудном

месторождении пришел к выводу, что платина и палладий значительно более подвижны, чем серебро, свинец, цинк и медь.

В. Фуч и А. Роуз [67] изучили химическое поведение платины и палладия в процессе выветривания в почвах на минерализованных частях Стиллуотерского массива и пришли к выводу, что содержание палладия понижается от поверхности почвенного профиля с концентрацией в глубоких горизонтах, тогда как платина остается относительно неподвижной. Эти авторы также заключили, что палладий подвижен в кислых почвах и, возможно, переносится в виде хлоридных комплексных соединений, а платина подвижна только в очень кислых почвах и переносится высокохлоридными водами.

Д.Ф. Боулс с сотрудниками [9] экспериментально изучил растворимость МПГ в органических растворах и пришел к выводу, что органический материал должен играть определенную роль в выветривании платиновых минералов и что вклад гуминовой кислоты более значим, чем фульвовой. Он полагает, что почвенные воды при определенных условиях были способны растворять МПГ и переносить их в места с другими условиями, где они осаждались в виде крупных зерен платиновых минералов. По его мнению, это объясняет крупные размеры зерен элювиальных и аллювиальных платиновых минералов, которые часто на два порядка больше, чем в материнских ультрамафитах. Д.Ф.В. Боулс также обращает внимание на высокую магнитность осадочной платины и полагает [9], что модель осадочного генезиса платины, лаурита, эрлихманита и других минералов в латеритных корах применима к россыпям массива Фритаун в Сьерра-Леоне, а также к россыпям Папуа-Новая Гвинея, Юбдо в Эфиопии и Калимантана, но не Суматры. В целом же становится ясным, что все исследователи россыпных платинометалльных месторождений предполагают ту или иную степень растворимости МПГ в почвенных водах и, в принципе, этот вопрос не вызывает особых сомнений.

Платиновая минерализация с относительно высоким и однородным содержанием платиноидов была описана А.Р. Мартином с соавторами [68] в латеритном профиле, развитом на ультрамафитах зональных массивов уральско-аляскинского типа в районе Файфилд в Новом Южном Уэльсе Австралии. Минерализованные зоны имеют несколько сотен метров в длину с мощностью до 20 м при среднем содержании платины 1 г/т. Зона обогащения платиноидами располагается над зоной обогащения главными металлами в

направлении кровли железистой зоны. Петрографическое и геохимическое изучение первичных ультрамафитов, с одной стороны, и перекрывающего латеритного профиля, с другой, а также детальные минералогические исследования аллювиальных платиновых самородков и платиновых зерен из зон латеритного обогащения дают основание предполагать остаточное и механическое происхождение “вторичной” платинометальной минерализации и ее хорошее соответствие с первичными типами таковой в ультрамафитах.

Учитывая наличие в России определенного количества месторождений никелевых коровых руд, представляет большой интерес изучение содержания в них МПГ, во-первых, в целях их промышленного извлечения (технология извлечения МПГ из подобных руд уже внедрена в практику металлургического процесса); во-вторых, не меньший интерес представляет изучение поведения МПГ в ходе выветривания – в условиях разного климата, в зависимости от петрографического типа разрушающихся ультрамафитов, от состава транспортирующих растворов, направления переноса, места отложения и других факторов.

3.3.8 Формирование гидрогеохимических ореолов рассеяния золота прибрежно-морских и водно-ледниковых россыпей золота (на примере района месторождения алмазов им. М.В. Ломоносова, Архангельская область)

Месторождение алмазов им. М.В. Ломоносова, расположено в 100 км к северу от города Архангельска, вблизи побережья Белого моря на северо-западе Русской плиты.

В рассматриваемом районе выделяются два типа рельефа – структурно-денудационный и аккумулятивный. Структурно-денудационный тип объединяет водораздельные участки и небольшие по площади плато с отметками +120 ÷ +160 м и относительными превышениями над долинами в 20-40 метров. С поверхности они перекрываются маломощными четвертичными образованиями. В их пределах отмечается наличие зоны аэрации мощностью до 15 и более метров, при средних значениях – порядка 5-8 м. Аккумулятивный тип рельефа приурочен к долинам рек и представляет собой плоскую поверхность с отметками +90 ÷ +110 метров. Значительная часть аккумулятивной равнины занята болотами с мощностью торфа до 6 м. Особым типом рельефа является Мудьюгская озовая гряда представленная гравийно-песчаными водно-ледниковыми отложениями.

Месторождение пересекают несколько поверхностных водотоков, главным из которых является река Золотица.

Рудные тела месторождения им. М. В. Ломоносова представлены кимберлитовыми трубками (D_3-C_2), прорывающими терригенные (песчаники, алевролиты, аргиллиты) отложения венда (V_{pd}) и перекрывающиеся терригенными и карбонатными отложениями среднего карбона (C_{2ur}) мощностью в несколько десятков метров. Вендские и карбоновые породы залегают субгоризонтально. Карбоновые отложения, особенно их карбонатные разности (доломиты и известняки), приуроченные к верхней части разреза, имеют локальное распространение, тяготеющее к повышенным водораздельным площадям. На большей части территории месторождения до глубины 200 – 250 м прослеживаются водоносные породы без регионально выдержанных водоупорных слоев: неравномерное чередование алевролитов и песчаников с явным преобладанием последних.

Гидрохимические исследования подземных вод [1] на предмет оценки природного гидрогеохимического фона на месторождении показали, что они характеризуются практически идентичным химическим составом с поверхностными водами. В пределах месторождения, доминирующую роль в питании речных водотоков в зимнюю и летнюю межень играет подземный сток. Обобщенная характеристика химического состава природных вод дана в **таблице 3.7.**

3.3.8.1 Характеристика выполненных исследований по оценке золотоносности подземных вод и рыхлых песчано-гравийных отложений района месторождения алмазов им. М.В. Ломоносова (Золотицкого кимберлитового поля)

При нейтронно-активационном анализе сухого остатка проб подземных вод, отобранных из зумпфа опытного карьера на трубке Архангельская и нагорной канавы карьера были обнаружены высокие концентрации растворенного золота в дренажной воде, превышающие аномальные значения концентрации золота, характерные для подземных вод золоторудных полей Дальнего Востока РФ. Из названия реки – Золотица и Золотицкое кимберлитовое поле, по опросу профессиональных охотников на предмет добычи золота в тайге «Староверами», нами было предположено, что район исследований назван не случайно, он перспективен на обнаружение золотоносных россыпей различного генезиса (прибрежно-морские, озовые, аллювиальные). Перечисленные отложения широко представлены в районе Золотицкого кимберлитового поля. В рамках

гидрогеохимических работ по оценке гидрогеохимического фона было выполнено гидрохимическое опробование природных вод с последующим нейтронно-активационным анализом сухих остатков по методике [1]. Результаты анализов представлены в таблице 3.8. Параллельно с гидрогеохимическими исследованиями выполнялось шлиховое опробование четвертичных песчано-гравийных отложений различного генезиса для изучения тяжелой фракции на предмет использования в строительных целях. Объектами опробования на золото являлись пески с прослоями песчано-гравийно-галечного материала вскрытые опытным карьером на трубке Архангельская и врезами вдоль автодорог, карьер песчано-гравийных смесей (ПГС) на Мудьюгской озовой гряде, русловые отложения р. Золотица и ряд точек вблизи месторождения. Пробы отбирались бороздовым способом в разрезе вскрытых отложений, объемом 4-6 л и промывались на лотке с доводкой шлиха по специальной авторской методике Солоповым Ю.А., ведущим специалистом по тонкому золоту в россыпях. Морфология золотин определялась под биноклем. Оценка содержания золота в рыхлых отложениях проведена расчетом через среднестатистическую массу золотин. Как показывает опыт работ с тонким золотом, даже тщательная промывка материала шлиха не позволяет полностью улавливать тонко размерное золото. Золото класса 0.25-0.1 мм улавливается при лотковой промывке на 60-70%, в более мелких классах – 40-50%. Более подробно результаты шлихового опробования приведены в статье автора [29]. Шлиховое опробование (68 проб) рыхлых отложений различного генезиса в районе Архангельских алмазоносных трубок показали наличие в них мелко размерного золота в классах менее 0.25 мм, что позволяет положительно оценить перспективы района на обнаружение россыпей золота. Работы по оценке рыхлых отложений в первую очередь необходимо провести на карьерах песчано-гравийных смесей (ПГС) морского и ледникового генезиса. Концентрации золота в ПГС ледникового генезиса изменяются от 23 до 130 мг/м³, среднее - 78 мг/м³, морского генезиса - от 5 до 130 мг/м³, среднее - 40 мг/м³.

Таблица 3.7

Химический состав поверхностных и подземных вод карбонового и падунского водоносного комплекса в районе кимберлитовых трубок Архангельская, Снегурочка, Карпинская-2, мг/л (С – скважина)

№ скв.	Геол. Инд.	М	Na ⁺ +K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Fe _{общ}	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ²⁻	pH
С № 2054, тр. Архангельская	$\frac{C_{2-3+}}{C_{ур}}$	106	3,9	18,2	9,6	0,1	7,1	2,1	106,1	6,9
С № 2074а, тр. Снегурочка	$\frac{C_{ур}}$	177	7,5	37,7	16,9	<0,1	9,6	1,6	207,4	7,6
С № 75, тр. Карпинская-2	$\frac{V_{pd}}$	213	65,9	15,0	8,3	<0,1	13,8	8,3	166,0	8,2
Река Золотица		84	17	11	4,3	<0,1	6,4	2	85	7.2
Устье реки Светлая		118	6	26	11	<0,1	2,5	2	146	7.4
Устье ручья Светлый		134	8	28	1,0	<0,1	2,5	4	159	7.0

Таблица 3.8

Результаты нейтронно-активационного анализа подземных вод района кимберлитовой трубки Архангельская, мкг/л (*-мг/л)

№ пробы	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Na*	3.86	12.75	14.62	28.40	2.30	25.0	0.27	—	—
Sc	0.20	0.008	0.02	0.051	0.30	0.15	0.045	—	—
Cr	10.32	2.89	9.00	3.33	5.55	2.57	1.80	—	—
Fe*	7.98	0.14	0.24	0.23	0.73	2.20	1.86	—	—
Co	0.54	0.073	0.086	0.22	0.50	0.10	0.25	—	—
Zn	7.02	8.84	3.93	5.14	24.50	14.50	10.0	—	—
As	7.16	25.5	1.00	35.5	1.48	0.61	0.26	—	—
Se	0.158	0.153	0.178	0.312	0.065	0.025	0.020	—	—
Br	14.60	11.63	7.94	148.4	14.10	17.40	1.60	—	—
Rb	1.44	0.68	1.44	1.53	3.20	1.00	4.60	—	—
Sr	116.0	404.6	187.5	138.4	208.6	121.0	8.4	—	—
Zr	20.0	37.1	122.3	44.0	—	—	—	—	—
Mo	0.74	3.94	12.63	2.38	2.98	0.64	0.46	—	—
Ag	0.256	0.058	0.418	0.515	0.400	0.060	0.070	—	—
Cd	0.90	—	0.61	0.21	0.15	3.80	0.17	—	—
Sb	0.37	0.04	0.13	0.70	0.03	0.08	0.11	—	—
Te	0.24	2.04	7.89	1.74	0.50	0.30	0.09	—	—
Cs	0.396	0.012	0.020	0.025	0.060	0.060	0.014	—	—
Ba	98.8	173.4	80.0	68.9	58.0	84.0	39	—	—
La	0.56	0.48	1.30	0.33	1.20	0.60	0.26	—	—
Ce	2.46	1.85	4.03	2.77	3.20	1.12	0.43	—	—
Nd	1.38	1.99	3.11	1.49	1.22	0.35	0.11	—	—
Sm	0.103	0.163	0.242	0.014	0.135	0.090	0.030	—	—
Eu	0.032	0.011	0.008	0.014	0.090	0.040	0.016	—	—
Tb	0.019	0.012	0.006	0.013	0.020	0.020	0.005	—	—

Yb	0.054	0.080	0.035	0.064	0.040	0.050	0.024	—	—
Lu	0.019	0.018	0.011	0.014	0.015	0.030	0.009	—	—
Hf	0.176	0.209	0.110	0.252	0.350	0.270	0.192	—	—
Ta	0.013	0.026	0.019	0.031	0.010	0.009	0.030	—	—
W	1.50	3.09	2.54	7.42	4.40	0.09	0.44	—	—
Au	0.284	0.006	0.139	0.008	0.011	0.004	0.005	0.451	0.874
Hg	0.216	0.044	0.253	0.046	0.023	0.015	0.006	—	—
Th	0.12	0.03	0.02	0.06	0.11	0.06	0.37	—	—
U	0.114	1.802	8.313	1.047	0.310	0.040	2.220	—	—

Примечание:

Проба № 1 – нагорная канава карьера трубки Архангельская;

№2 – скважина изливающаяся в карьере трубки Архангельская;

№3 – скважина №31 оборудованная на неогеновые аллювиальные отложения погребенной долины;

№4 - скважина №12 оборудованная на верхнюю часть падунского водоносного комплекса(Vpd);

№5 –зумпф карьера трубки Архангельская;

№6 - нагорная канава карьера трубки Архангельская;

№7 – родник на Мудьюгской озовой гряде;

№8 - родник на Мудьюгской озовой гряде.

3.3.8.2 Анализ результатов гидрогеохимического опробования природных вод района месторождения алмазов им. М.В.Ломоносова

Природные воды четвертичных отложений района месторождения алмазов им. М.В. Ломоносова характеризуются аномальными концентрациями золота (таблица 3.8). Такие высокие концентрации золота в природных водах 16 золото-россыпных полей юга Дальнего Востока России нами отмечались лишь в ореольных водах и в головках золотосодержащих россыпей [1]. Данный факт указывает на активное растворение и отложение золота россыпей различного генезиса и формирование гидрогеохимических ореолов рассеяния золота, зон его гидрогенного переотложение на геохимических барьерах [1]. Одним из важных фактов формирования гидрогеохимических ореолов рассеяния золота на Мудьюгской озовой гряде являются золотосодержащие пресные подземные воды, которые можно отнести к разряду минеральных по специфическим микрокомпонентам (золото). Золото в растворенной форме является сильнейшим окислителем, благодаря чему ярко проявляются его антибактерицидное воздействие на микроорганизмы подземных вод, выражаемая в их подавлении. Влияние высоких концентраций золота, как в твердом, так и в растворенном состоянии, на микрофлору подземных вод предстоит оценить. Говорить о "Золотых минеральных водах" по примеру "Серебрянных....." еще

рано, так как не определена бальнеологическая норма. Необходимы медико-бальнеологические исследования. Известны медицинские препараты золота и платины подавляющие развитие злокачественных опухолей, но в малых концентрациях растворимые соединения золота и платины в подземных водах могут выступать как антибактериальные компоненты. С точки зрения оценки перспективности золотоносности песчано-гравийных отложений район месторождения алмазов им. М.В. Ломоносова он является перспективным.

Наличие самородного золота в аллювиальных отложениях является благоприятным фактором для оценки самоочищаемой способности водовмещающих горных пород к бактериальному загрязнению при обосновании зон санитарной охраны. Необходимыми исходными данными для такой оценки является минералогический состав тяжелой фракции песчано-гравийных отложения и концентрация золота в подземных водах.

Выводы:

1. В зоне гипергенеза самородное золото россыпей активно растворяется и переотлагается на восстановительном барьере;
2. Необходимым условием для растворения самородного золота подземными водами является одновременное присутствие окислителя (растворенный в воде кислород) и комплексообразователя, в качестве которого могут выступать цианиды продуцируемые в почвенном профиле бактериями рода *Pseudomonas*, гидроксокомплексы, тиоорганические комплексы типа тиомочевина, недоокисленные формы серы (политионаты) и др.
3. Являясь сильным окислителем, комплексные ионы золота переотлагаются на восстановительном барьере.
4. Восстановителями золота служат все металлы в самородном состоянии, расположенные до золота в «ряду напряжений металлов», органический углерод, восстановленные формы железа и марганца в степени окисления 0 и 2+.

Список литературы к главе 3.

1. Абрамов В.Ю., Потапов А.А., Кирюхин В.А. и др. О гидрогенной составляющей аллювиальных россыпей золота // Геохимия. 1993. № 3. С. 427.
2. Абрамов В.Ю., Потапов А.А. Формирование гидрогеохимических ореолов и потоков рассеяния золота в условиях Приамурья. Записки горного института. ЛГИ, Сб. "Формирование ресурсов и состава подземных вод", т.129, 1991г с.91.
3. Абрамов В.Ю., Потапов А.А., Козлов С.Л. О механизме перераспределения платины в зоне гипергенеза. Тезисы доклада. "Элементы и минералы платиновой группы в ультрамафических массивах". Санкт-Петербург, 1991. С. 15.
4. Абрамов В.Ю., Потапов А.А. Расчленение подземного стока в прибрежно-морских районах при гидрогеохимических поисках. Геология и разведка, № 9. М., 1991.
5. Абрамов В.Ю., Потапов А.А., Кирюхин В.А., Козлов С.А.. О формировании гидрогенной составляющей аллювиальных россыпей платины, Геохимия, №7, 1999г.
6. Андреев Г.В. Кондерский массив ультраосновных и щелочных пород. – Новосибирск: Наука, 1987, 97 с.
7. Анисимова Н.П. Химические особенности мерзлой зоны. Новосибирск, Наука, 1981, 154 с.
8. Боулс Дж.Ф.В., Гайз А.П., Ваухан Д.Дж. и Норрис С.Дж. Эволюция минералов платиновой группы в латеритах: экспериментальные свидетельства растворимости элементов платиновой группы в почвенных органических компонентах. Тез. докл. VII межд. симп. по платине. – Москва, Россия, 1-4 августа 1994. – С. 14.
9. Билибин Ю.А. Основы геологии россыпей. М., ГОНТИ, 1933, 495 с.
10. Боровицкий В.П. О формировании ореолов рассеяния в надмерзлотных водах. Записки ЛГИ, 1971, т.62, вып.2, с.59-65.
11. Вагнер П.А. Месторождения платины и рудники Южной Африки. – М.: Цветметиздат, 1932. – 279 с.
12. Варшал Г.М., Велюханова Т.К. и др. Аналитическая химия редких элементов. М.: Наука. С. 112-146.

13. Высоцкий Н.К. Платина и районы ее добычи. Ч. 1-4. – Петроград, 1923-1925. – 692 с.
14. Драйвер Дж. Геохимия природных вод. М.: "Мир". 1985. 440 с.
15. Зеленой А.И. Об оценке подземного стока горного Мяо-Чана и смежных с ним районов Нижнего Приамурья. М., 1969, Геология и разведка, № 3, с.124-129.
16. Иванов А.В. Гидрохимические процессы при наледообразовании. Владивосток: ДВНЦ АН СССР. 1983. С 106.
17. Квасов А.И., Приходько В.С., Степашко А.А. Геохимия платиноидов и элементов группы железа в дунитах Кондерского массива // Тихоокеанская геология. 1988, № 6. С. 108.
18. Крайнов С.З. Геохимия редких элементов в подземных- водах. – М.: Недра, 1973.
19. Кирюхин В.А., Никитина Н.В., Старовойтова П.В., Судариков СМ. Благородные металлы, редкоземельные и россыпные элементы в природных водах золоторудного месторождения // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1987. № 10. С. 126.
20. Козлов СЛ., Кулаков В.В., Кирюхин В.А., Абрамов В.Ю. Гидрогеохимия Кондёрского ультраосновного массива // Отечественная геология. № 10. 1994. С. 71.
21. Ковалевский АЛ. Тезисы докладов Всесоюзного совещания "Рудоносные формации зоны гипергенеза". Л.. 1990. С. 71.
22. Кожевников М.Г. К вопросу о роли химических агентов в обогащении старых старательских отвалов. Труды треста Золоторазведка. М., 1935, вып.1, с.7.
23. Колотов Б.А., Спасская Т.С., Вагнер Б.В., Миначева Л.И. О соотношении истинных и коллоидных форм миграции золота в водах зоны гипергенеза рудных месторождений. М., Геохимия. 1980, № 7, с.1104-1106.
24. Кренделев Ф.П. Растет ли золото в россыпях?. В кн.: Геохимические поиски рудных месторождений в таежных районах. Новосибирск, 1991, Наука, с.92-100.
25. В.Г. Лазаренков, В.Ю. Абрамов, И.В. Таловина, А.В. Неупокоев, Никеленосные коры выветривания как потенциальный источник металлов платиновой группы. Ж. Платина России.1996.
26. Малич К.Н. Особенности распределения элементов платиновой группы в породах ультраосновных массивов Алданского щита // Геохимия, 1990. № 3. С. 425.
27. Малич К.Н., Бурков Ю.К. О платиноносности и геохимической структуре ультрабазитов Кондерского массива // Изв. ВУЗов. Геология и разведка. 1990, № 4. С. 46.

28. Маракушев А.А., Емельяненко Е.П., Некрасов И.Я. Формирование концентрически зональной структуры Кондерского щелочно-ультраосновного массива // Докл. АН СССР. 1990, т. 311, № 1. С. 167.
29. Матвеев Ю.И., Кулындышев В.А., Абрамов В.Ю., Солопов Ю.А., Суздальский О.В., Николаев В.В. Алмазоносность и золотоносность переходной части "суша-море" на Северо-Западе России, Разведка и охрана недр, № 9-10, 1999г., с. 27-31.
30. Макаров В.Н. Геохимические поля в районах криолитозоны и поиски месторождений полезных ископаемых. Автореф.диссер. Якутск, Ин-т мерзлотоведения СО АН СССР, 1990, 35 с.
31. Мельников П.И., Иванов О.Н., Макаров В.Н., Питулько В.М., Шварцев С.Д. Явления криогенной миграции химических элементов и его значение для поисков месторождений в районах многолетней мерзлоты. ДАН СССР, 1988, т.303, № 2, с.963-967.
32. Моисеенко В.Г., Маракушев С.А. Тр.АмурКНИИ ДВО АН СССР. Благовещенск, 1987, 44 с.
33. Нестеренко Г.В., Воротников Б.Н. Тезисы докладов Всесоюзного совещания "Рудоносные формации зоны гипергенеза". Л., 1990. С. 50.
34. Обручев В.А. Олекминско-Витимский золоторудный район. Геологический обзор золотоносных районов Сибири. ч.3. Восточная Сибирь, вы.1. М., Лензолото, 1923, с.129.
35. Овчаренко Ф.Д., Ульберт З.Р., Перцов Н.В. и др. Доклад АН СССР. М., 1987, т.292, № 1, с.199.
36. Погребняк Ю.Ф., Татьянакина Э.М. Формирование потоков рассеяния платины и палладия на рудопроявлении Алданского типа // Советская Геология, 1982, № 1. С. 103.
37. Приходько В.С., Пономарев Г.П. Составы породообразующих минералов дунитов Кондерского массива // Тихоокеанская геология. 1990, № 2. С. 59.
38. Плюснин А.М. М., 1987. Геохимия, № 3, с.1153.
39. Плюснин А.М., Миронов А.Г. Растворение и миграция золота в зоне гипергенеза. Тезисы докл. Всесоюзного совещания: Рудоносные формации зоны гипергенеза. Л., 1990, с.53-54.
40. Плюснин А.М., Погребняк Ю.Ф. Определение взвешенных и коллоидных форм золота в природных водах. Журнал аналитической химии. Т. XXXVII, № 3. М., 1982, с.541.

41. Плюснин А.М., Погребняк Ю.Ф., Татьянкина Э.М. Соотношение между формами нахождения золота в водах золоторудных проявлений. Докл.АН СССР, 1980, т.251, № 4, с.971-973.
42. Погребняк Ю.Ф., Толочко В.В. Концентрации и формы нахождения золота в природных водах Забайкалья. В кн.: Гидрогеохимические методы поисков рудных месторождений. Новосибирск, Наука, 1982, с.73-78.
43. Потапов А.А., Абрамов В.Ю., Кирюхин В.А. Особенности формирования химического состава надмерзлотных вод Среднего Приамурья. Геокриология, № 3. М., 1992.
44. Рудашевский Н.С., Мочалов А.Г., Орлова М.П. Включения силикатов в природных железо-платиновых сплавах Кондерского массива // Докл. АН СССР. 1982, т. 266, № 4. С. 977.
45. Рудашевский Н.С., Симаков С.К. О мобилизации платины в платиноносных породах (на примере дунитов массивов центрального типа Алданского щита) // Докл. АН СССР. Т. 288, № 4. С. 972.
46. Рождествина В.И., Сорокин А.П. Первые находки самородных палладия, платины, золота и серебра в бурых углях Ерковецкого месторождения (Верхнее Приамурье) // Тихоокеанская геология. 2010. Т.29. №6. С. 26-38.
47. Судариков С.М., Абрамов В.Ю. Элементы группы платины в водах золоторудного месторождения // Геохимия. 1989, № 4. С. 581. 7.
48. Саханбинский М.М., Лазаренков В.Г., Кроненберг М. Распределение элементов платиновой группы и золота в никелевой коре выветривания хризопразового месторождения Шкляры (Польша) // Тез. докл. VII межд. симп. по платине. – Москва, Россия, 1-4 авг. 1994 г.- С. 98.
49. Свешников Г.В. Электрохимические процессы на сульфидных месторождениях. Л., изд-во ЛГУ, 1967, с.160.
50. Сорокин А.П., Эйриш Л.В., Кузьминых В.М. Благороднометалльное оруденение в углеродистых формациях (обзор материалов по восточным районам России) // Тихоокеанская геология, 2007, том 26, № 5, с. 43-54.).

51. Сорокин А.П., Кузьминых В.М., Рождествина В.И. Золото в бурых углях: условия локализации, формы нахождения, методы извлечения // Доклады АН. 2009. Т. 424. № 2. С. 239-243.).
52. Таусон Л.Е., Ломоносов И.С., Глюк Д.С., Загоскин В.А., Королева Г.Н. Докл. АН СССР. М., 1989, т.305, № 4, с.960.
53. Тихоокеанская окраина Азии. Магматизм. М., Наука, 1991, 263 с.
54. Фрейзе Ф. Перенос золота подземными органическими растворами. В кн.: Рудные месторождения. М.-Л., Новосибирск, Горно-геол.нефт. изд-во, 1933, с.46.
55. Шемякин В.Н., Абрамов В.Ю. Геохимический способ поисков погретенных гидротермальных сульфидных месторождений./Авторское свидетельство на изобретение № 1497603 от 01.04.1989.
56. Шемякин В.Н., Абрамов В.Ю., Кирюхин В.А. Геохимический способ поисков сульфидных месторождений полиметаллов и золота./Авторское свидетельство на изобретение № 1433224 от 22.06.1988
57. Шемякин В.Н., Козында Ю.О., Абрамов В.Ю. Способ подготовки литохимических проб к рентгено-радиометрическому анализу./Авторское свидетельство на изобретение № 1603466 от 22.07.1990.
58. Шило Н.А. Основы учения о россыпях. М., Наука, 1985, с.400.
59. Шишкина Т.В., Дмитриев С.Н. Препринт объединенного ин-та ядерных исследований. Дубна, 1990, № 12, 90-325, с.3.
60. Юшко-Захарова О.Е, Иванов В.В., Соболева, А.Н. и др. Справочник: Минералы благородных металлов. М., Недра, 1986, 272 с.
61. Abramov V. Yu., Potapov A.A., Kharkhordin I.L. Migration forms of oxidation products of gold-sulfide ore deposits in surface waters. Abstracts of ACS Symposium on "The Environmental Geochemistry of Sulfide Oxidation", 1992, Washington.
62. Bruce W. Mountain and Scott A. Wood. Chemical controls on the solubility, transport and deposition of platinum and Palladium in hydrothermal solutions: A Thermodynamic Approach // Economic Geology. 1988. Vol. 83. N 3. P. 492.
63. Benedetti M., Boulegue J. Geochimica et Cosmochimica. Acta, 1991, v.55, pp.1539-1547.

64. Bowles John G.W. //Geo-platinum 87, Miltin'oyncs 22-23 Apr.. 1987. London-New-York. 1988. C 31.
65. Bowles John F.W. The development of PGM in laterites. // Economic Geology. 1986. Vol. 81. № 5. P. 1278.
66. Bowles John F.M. The properties of platinum-group minerals formed at low temperatures // Bull. Of Geol. Soc. Of Finl. – 1989. - № 61. – Pt.1. – P. 52.
67. Bowles John F.M. Geo-Platinum Miltinfoynes, 22-23 Apr., 1987. – London, New York, 1988. – P. 31.
68. Funsch W.A., Rose A.W. The Geochemical Behavoir of of Platinum and Palladium in the Weathering Cycle in the Stillwater Complex, Montana // Econ. Geol. – 1974. – Vol. 69. - № 3. – P. 332-346.
69. Martin A.R., Keays R.R., Elliot S.J., Brill B.A. Stiles of Pt Mineralization in Alaskantype Intrusives in the Fifield Region, New South Wales, Australia // Abstracts 6th International Platinum Symp.–1991, Perth, Australia.– P. 35-36.
70. Mountain B.W., Wood S.A. Chemical control on the Solubility transport deposition of platinum and palladium in hydrothermal solution: a thermodynamic approach // Econ. Geol. – 1988. – Vol. 83, № 3. – P. 492.
71. Sudarikov C.M., Abramov V.Yu. Platinum-group elements in water at gold deposit. J. Geochemistry International, 1989,v 26, p. 101-103.