Записки Ленинградского ордена Ленина, ордена Октябрьской Революции
и ордена Трудового Красного Знамени горного института им. Г.В.Плеханова,
1985, т. 103

УДК 550.424

ОСОБЕННОСТИ ВОДНОЙ МИГРАЦИИ ЗОЛОТА НА УЧАСТКАХ РАЗВИТИЯ ТОРФЯНО-БОЛОТНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ В УСЛОВИЯХ ТАЕЖНОГО ЛАНДШАФТА

М.Н.КОЧНЕВА, В.Н.ШЕМЯКИН

Для таежного района, в котором изучались особенности водной миграции золота и других рудных элементов, характерны равнинный, слаборасчлененный рельеф, глубокое сезонное промерзание почвенно-покровных отложений и широкое развитие верховых болот. Проявления золота приурочены к зонам развития кварц-карбонатных метасоматитов в породах так называемой черносланцевой формации позднепротерозойского возраста. Выявленные зоны имеют крутое падение (80-85°). Породы сульфидно минерализованы. Включения пирита представлены мелкими гнездами, прожилками и вкраплениями одиночных кристаллов двух генетических типов: гипогенного и осадочно-диагенетического. Золото парагенетически связано с пиритом гидротермального генезиса и находится в нем в виде отдельных включений, нередко в срастании с халькопиритом. Важнейшей особенностью золотоносного пирита является его парагенезис с карбонатно-кварцевой минерализацией, образующей прожилки и оторочки, а также с сульфидами других металлов. В срастании с пиритом установлены халькопирит, галенит, сфалерит и пирротин.

Геохимическим опробованием коренных пород обнаружены небольшие по площади литохимические ореолы рассеяния золота, пространственно совпадающие с выявленными в исследуемом районе зонами сульфидной минерализации пород. Первичные литохимические ореолы рассеяния элементов-спутников золота: мышьяка, серебра, меди, кобальта, никеля, свинца, цинка, висмута и сурьмы - также имеют локальное распространение и тяготеют к зонам развития пиритизированных кварц-карбонатных метасоматитов в породах черносланцевой формации. Исключение составляют кобальт и никель. Эти металлы образуют обширные ореолы рассеяния, что, по-видимому, объясняется общим повышенным геохимическим фоном района. Наиболее контрастны литохимические ореолы рассеяния свинца и цинка - элементов-индикаторов экзоконтактовых частей рудоносных зон; в меньшей степени - серебра, меди, мышьяка, висмута и сурьмы - элементов-индикаторов эндоконтактовых частей рудоносных зон.

В пределах исследуемого района коренные породы повсеместно перекрыты чехлом четвертичных отложений мощностью до 7 м, сложенным преимущественно песками и торфяными отложениями болот. В ходе гидрогеохимических

поисков проводилось опробование первого от поверхности водоносного горизонта, приуроченного к мелкозернистым пескам и содержащего пресные (минерализация не более 0,2 г/л) воды преимущественно гидрокарбонатного калиево-натриевого и магниево-кальциевого состава (pH от 5 до 7,5; Eh от +250 мВ до +130 мВ). Зоны развития кварц-карбонатных метасоматитов в коренных породах характеризуются интенсивной трещиноватостью и обводненностью пород. Поэтому на участках, где они установлены, наблюдается вертикальный переток подземных вод, обогащенных микроэлементами, из нижележащей обводненной толщи в вышележащий водоносный горизонт четвертичных отложений, в котором над зонами разгрузки глубинных вод отмечаются достаточно четкие гидрогеохимические аномалии по золоту и другим рудным микроэлементам. В условиях сильной заболоченности территории установлена тесная гидравлическая связь подземных вод четвертичного водоносного горизонта с водами верховых болот, что обуславливает поступление в грунтовые воды значительного количества органического вещества: в пробах торфяных вод бихроматная окисляемость достигала 149,7 мг O_2/л, в пробах воды, отобранных из песчаного водоносного горизонта – 85,69 мг O_2/л. Обогащению подземных вод органическим веществом способствует также сезонная мерзлота, которая сохраняется 7-8 месяцев в году, при температуре сезонноотаивающего слоя до 6-7 °С. Сохранение низкой температуры почвы в течение длительного времени угнетает флору, сдерживает микробиологические процессы и препятствует полной минерализации продуктов разложения органических остатков [8].

Формирование гидрогеохимических ореолов рассеяния в таких условиях тесно связано с процессами комплексообразования: растворенные в подземных водах и содержащиеся в почвах органические вещества взаимодействуют с катионами металлов. Образование комплексных соединений как основного продукта такого взаимодействия влечет за собой существенное смещение равновесий в гидрогеохимических процессах, расширяет поля устойчивости растворимых комплексных форм металлов по сравнению с их ионными формами или, напротив, способствует аккумуляции микроэлементов в почвах, и, наконец, изменяет кинетику процессов растворения и окисления, ионного обмена на границе вода – порода. Для районов гумидного климата, где болота широко распространены, к числу наиболее характерных следует отнести процессы вторичного обогащения торфов микроэлементами из подземных вод [2], содержащих их в повышенных, по сравнению с фоновыми, концентрациях. Формирующиеся в песчаном водоносном горизонте гидрогеохимические аномалии над зонами разгрузки глубинных подземных вод претерпевают сезонные изменения. В засушливые периоды, при интенсивном испарении влаги на болотах грунтовые воды медленно подтекают снизу вверх: из водоносного горизонта в торфяную толщу. При этом микроэлементы из подземных вод интенсивно поглощаются органическим веществом торфов, что снижает контрастность гидрогеохимических аномалий в подземных водах и способствует формированию ореолов рассеяния в торфах.

На контрастность и протяженность гидрогеохимических ореолов рассеяния золота и его спутников заметно влияют криогенные процессы. В период промерзания водоносных горизонтов ореолы рассеяния в торфах могут формироваться за счет диффузии микроэлементов в пленочных водах мерзлых пород и смещения рановесия в сторону сорбции золота на твердой фазе [5].

Все это указывает на сложность и разнонаправленность гидрохимических процессов в верхней части гидрогеохимического разреза, сложенного торфяно-болотными отложениями. Наименее изученным остается вопрос водной миграции золота и его спутников в присутствии значительного количества органики. Этой проблеме и уделено в статье основное внимание.

Качественный состав органических веществ, содержащихся в торфах и поступающих из торфов в подземные воды, изучался методом гель-фильтрации [3]. В качестве наполнителя колонок использовался гель высокомолекулярного полисахарида-декстрана - сефадекс шведской фирмы Pharmacia Uppsala, марки G-25. Элюэнт - дистиллированная вода. В каждой пробе элюата (объемом I мл) определяли содержание органических веществ перманганатным методом [6] или замеряли оптическую плотность раствора на фотоколориметре ФЭК-М с синим светофильтром. Молекулярные массы выделенных фракций органических веществ определялись по калибровочному графику, построенному по результатам элюирования искусственных эталонных растворов органических соединений с известными молекулярными массами [3].

Фракционированию подвергали природные воды торфяных отложений, отобранные в точках гидрогеохимического опробования с глубин 0,2-0,3 и 0,6-0,8 м, и смесь высокомолекулярных гумусовых кислот, выделенных из торфов щелочной вытяжкой [4]. Величина pH полученного раствора гумусовых кислот составляла 7,5-8, $C_{орг}$ = 3700 мг/л.

На хроматограмме разделения смеси гумусовых кислот (рис.I) фиксируются два четких максимума. Первый соответствует вымыванию высокомолекулярных гуминовых кислот с молекулярной массой около 631000. Второй максимум обусловлен выходом из колонки оставшихся в вытяжке после экстракции низкомолекулярных органических веществ с молекулярной массой около 100.

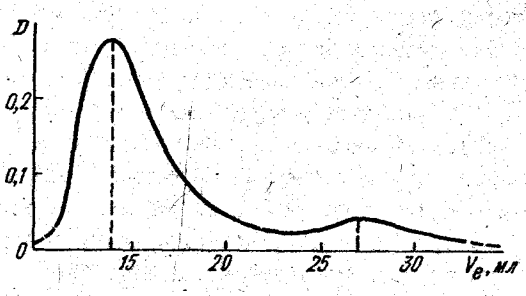


Рис.I. Разделение высокомолекулярных гумусовых кислот, выделенных из торфов, на колонке с сефадексом методом гель-фильтрации
D - оптическая плотность; V_e - объем выхода

На кривых разделения проб природных торфяных вод (рис.2) четко выделяется I5 пиков, которые соответствуют различным фракциям органических веществ с широким диапазоном молекулярных масс от 10^2 до 10^6. Сведения о молекулярных массах этих веществ в литературе очень разноречивы, что, по-видимому, объясняется гетерогенностью строения и полидисперсностью гумусо-

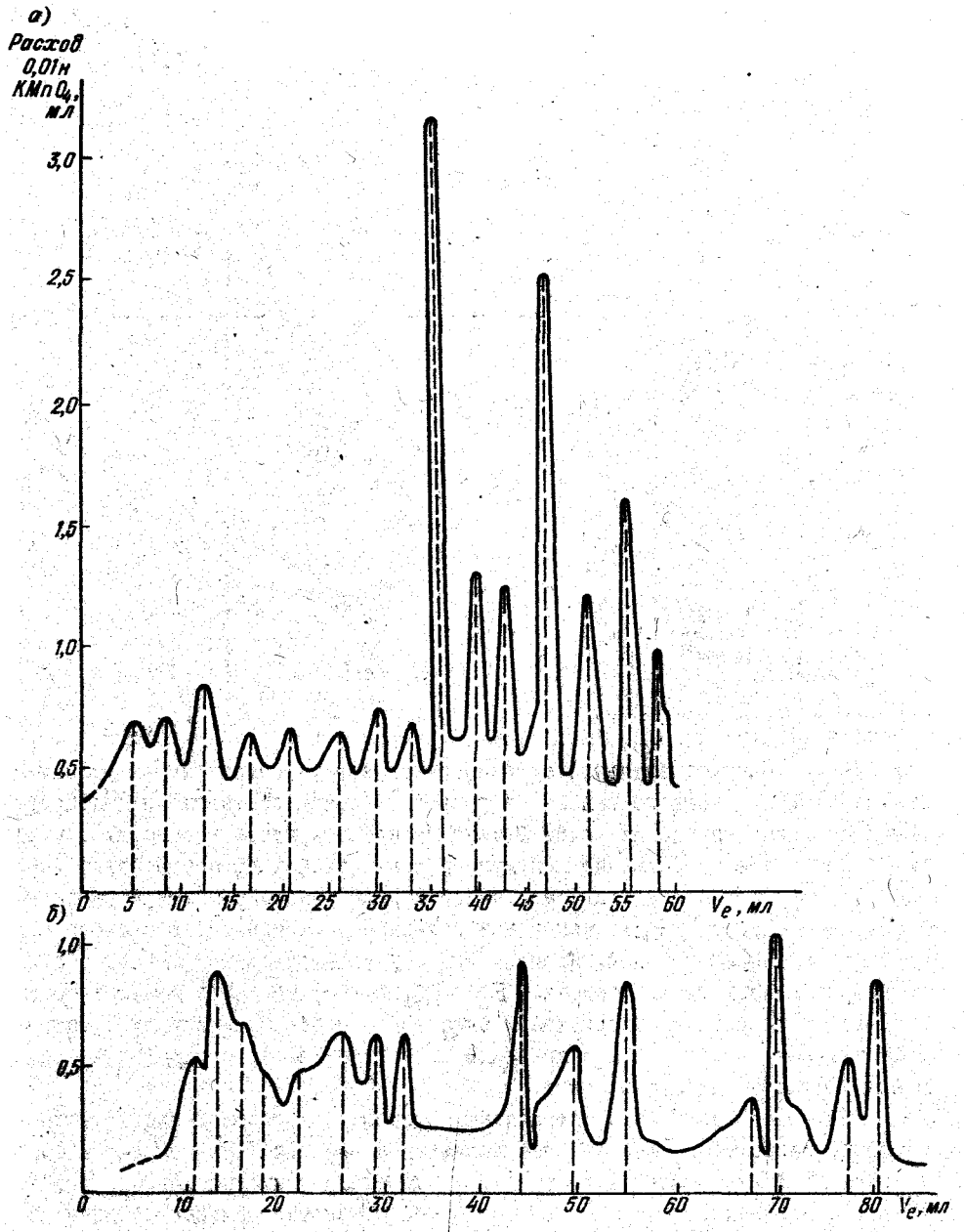


Рис.2. Разделение растворенных органических веществ природных вод торфяных отложений на колонке с сефадексом методом гель-фильтрации: а – глубина отбора пробы 0,2–0,3 м; pH ≈ 4,5; Eh ≈ +630 мВ; б – глубина отбора проб 0,6–0,8 м; pH ≈ 5; Eh ≈ +570 мВ

вых кислот [I], а также различной степенью гумификации почв, рассматриваемых в каждом конкретном случае. Результаты определений молекулярных масс гумусовых кислот торфов, выполненных авторами, хорошо совпадают с данными [I].

По соотношениям площадей под кривыми хроматографического разделения определено содержание гуминовых кислот, фульвокислот и аминокислот в исследованных пробах (см. таблицу).

Содержание органических веществ в природных водах торфяных отложений и торфах по результатам фракционирования на сефадексах

Состав проб	Номер фракций органических веществ	Молекулярная масса	Содержание, %
Природные воды торфяных отложений на глубине, м			
0,2-0,3	1-3	$>10^6$	19
	4-6	3200-116	15
	7-15	<100	66
0,6-0,8	1-3	$>10^6$	18
	4-6	1300-120	17
	7-15	<100	65
Смесь гумусовых кислот, выделенных из торфа щелочной вытяжкой	1	~631000	86
	2	~100	14

Такое перераспределение органических веществ может быть обусловлено характерной для данного района гидрогеохимической обстановкой и природой самих органических соединений. Гуминовые кислоты, плохо растворимые в кислых средах, преимущественно аккумулируются в торфах на месте образования [I]. Фульвокислоты благодаря своей хорошей растворимости в различных средах свободно мигрируют как в неизмененном состоянии, так и в форме сложных комплексных солей. Кроме того, в приповерхностном слое торфа, обогащенном кислородом воздуха (Eh = +(700÷800) мВ, pH = 4÷5), интенсивно протекают процессы гидролиза и окисления высокомолекулярных органических веществ, что ведет к накоплению в торфяных водах продуктов их разрушения, в частности аминокислот.

Гуминовые кислоты характеризуются хорошими ионообменными и адсорбционными свойствами [I]. Наличие развитых периферических цепочек и большого числа функциональных групп [I, 7] определяет их способность образовывать с поливалентными металлами сложные органоминеральные соединения, в том числе и внутрикомплексные типа хелатов. Являясь прекрасными природными сорбентами, гуминовые кислоты обуславливают высокую поглотительную способность торфов. Результаты пирофосфатных вытяжек, выполненных по методике ВИТР из 50 проб торфа, отобранных с глубин 0,I; 0,3 и 0,5-0,8 м по одному из профилей участка гидрогеохимических поисков, показали, что торфа аккумулируют значительные количества микроэлементов, в том числе и золота.

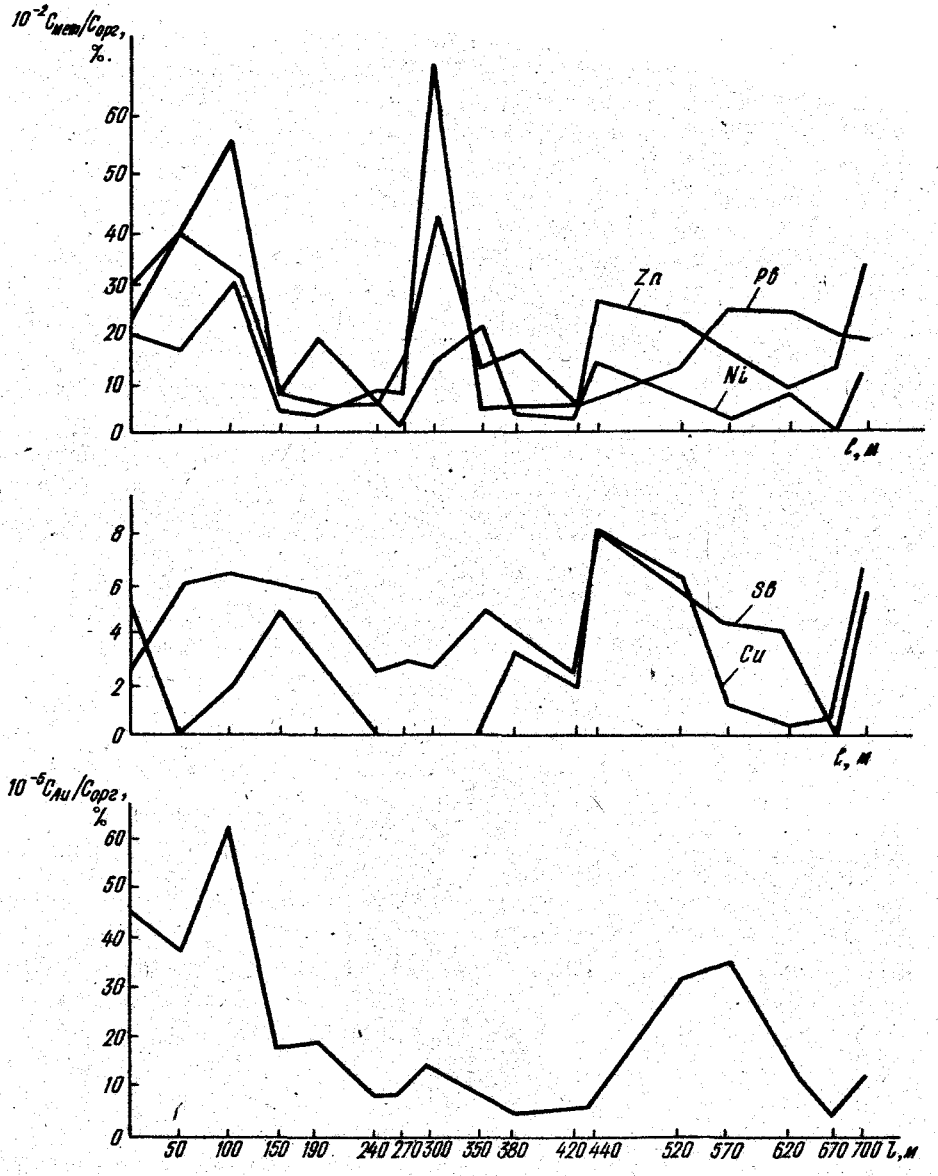


Рис.3. Содержание золота и его спутников в гуматном комплексе торфов (по профилю)
ℓ – длина профиля

Извлечение металлов в составе гуматного комплекса осуществлялось путем обработки проб торфа 0,1 М раствором пирофосфата натрия с последующим разрушением органического материала персульфатом аммония. В каждой пробе проводилось определение содержания $C_{орг}$. Результаты исследований (рис.3) показывают, что наиболее интенсивно гуминовыми кислотами

торфов аккумулируются никель, цинк, свинец и медь, в меньшей степени сурьма. Во всех опробованных точках профиля обнаружено присутствие висмута, однако его концентрации не превышают $0,7 \cdot 10^{-2}$ %. Только в четырех пробах зафиксирован кобальт. Присутствие мышьяка практически не отмечено. Во всех пробах в составе гуматного комплекса торфов установлено присутствие золота: величина $C_{Au} / C_{орг}$ колеблется в пределах $(5 \div 65) \cdot 10^{-5}$ %.

В условиях рассматриваемого района переход золота в водно-растворенное состояние происходит в процессе разрушения и окисления гидротермального пирита в зонах водонасыщенных трещиноватых пород и осуществляется в ионной форме. Из ионной формы золото способно переходить в коллоидную, образовав защищенные коллоиды, или в органоминеральную и в таком виде мигрировать или накапливаться в почвах. При этом форма золота зависит от физико-химических условий среды, которые в свою очередь определяются химическим составом природных вод, величинами pH и Eh, а также количеством и качественным составом растворенных и содержащихся в почвах органических веществ.

Чтобы оценить, какая часть водно-растворенного золота, поступающего в подземные воды песчаного водоносного горизонта из трещинных зон черносланцевой толщи, аккумулируется высокомолекулярными гуминовыми кислотами торфов, а какая часть продолжает свободно мигрировать в ионной, коллоидной или других формах, нами был проведен эксперимент по комплексации золота раствором гуминовых кислот, выделенных из торфов щелочной вытяжкой. Для этого к 2 мл исходного раствора гуминовых кислот (pH = 8, Eh = = +321 мВ) добавили 0,1 мл раствора $AuCl_4^-$ с концентрацией 1 мг/мл. Фракционирование полученной смеси проводили на колонке с сефадексом. Элюаты (объемом 1 мл) собирали в пробирки с активированным углем. Содержание золота определяли спектрографически - методом просыпки. Результаты определений выражались в процентах к навеске угля. В процессе взаимодействия гуминовых кислот и растворенного золота (рис.4), по-видимому, происходит реакция хелатообразования, в результате которой формируются высокомолекулярные внутрикомплексные соединения. Они вымываются из хроматографической колонки в том же интервале объемов выхода (13-25 мл), что и гуминовые кислоты (11-20 мл). Соотношение площадей под кривыми разделения показало, что из общего количества золота (100 мкг),

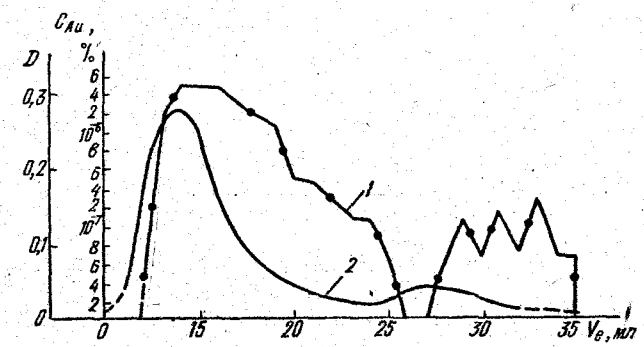


Рис.4. Взаимодействие гумусовых кислот торфов с ионами $AuCl_4^-$ по результатам фракционирования на хроматографической колонке
1 - золото; 2 - гумусовые кислоты

введенного в исходный раствор гуминовых кислот при эксперименте, 78 % оказались связанными высокомолекулярными гуминовыми кислотами в золото-гуматные комплексы. Остальные 22 % распределились с низкомолекулярными фракциями органических веществ, которые присутствовали в исходном растворе гумусовых кислот.

Накопление в торфах и миграция в подземных водах золота и других рудных элементов в форме металлоорганических соединений носит сезонный характер. Поэтому при поисках рудных месторождений в районах, где болота имеют широкое распространение, наряду с изучением гидрогеохимических ореолов рассеяния необходимо проводить площадное геохимическое опробование торфяных отложений. Это позволит выявить участки, перспективные для детальных исследований.

Выводы

1. Показано, что имеет место интенсивная аккумуляция золота и его спутников в торфах в виде сложных комплексных соединений с гумусовыми кислотами. Важнейшую роль в этих процессах играют гуминовые кислоты, накапливающиеся в торфах. Наиболее контрастные ореолы рассеяния в торфяно-болотных отложениях, наряду с золотом, образуют никель, цинк, свинец, медь.

2. Выполненные исследования подтверждают, что в подземных водах золото способно мигрировать не только в ионной и коллоидной формах, но и в виде комплексных соединений с фульвокислотами.

3. Поиски рудных месторождений в условиях интенсивной заболоченности территории должны включать комплекс геохимических исследований ореолов рассеяния золоторудных зон как в подземных водах, так и в торфах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Александрова Л.Н. Органическое вещество почв и процессы его трансформации. Л., Наука, 1980.

2. Боровицкий В.П. Изучение микроэлементов торфяно-мохового покрова болот в районах развития многолетней мерзлоты при поисках рудных месторождений. – В кн.: Микроэлементы в биосфере и их применение в сельском хозяйстве и медицине Сибири и Дальнего Востока. Томск, изд. Томск. политехн. ин-та, 1969.

3. Детерман Г., Гель-хроматография. М., Мир, 1970.

4. Кирюхин В.К., Швец В.М. *Процессы формирования водных вод.* М., Недра, 1980.

5. Плюснин А.М., Погребняк Ю.Ф. Особенности формирования водных потоков рассеяния золота в криогенных ландшафтах. – В кн.: Особенности геохимических ореолов в зоне криогенеза. Газосолевые ореолы. Якутск, изд. Ин-та мерзлотоведения, 1979.

6. Резников А.А., Муликовская Е.П., Соколов Н.Ю. Методы анализа природных вод. М., Недра, 1970.

7. Фишер Э.Н., Фишер В.Л., Миллер А.Д. Экспериментальные исследования характера взаимодействия природных органических кислот с золотом. – Советская геология, 1974, № 7.

8. Швец В.М. Органические вещества подземных вод. М., Недра, 1973.