Записки Ленинградского ордена Ленина и ордена Трудового Красного Знамени горного института им. Г. В. Плеханова, т. LXIV, вып. 2, 1974 г.

СЕРА КАК ИНДИКАТОР НА СУЛЬФИДНЫЕ РУДЫ ПРИ ЛИТОХИМИЧЕСКОЙ СЪЕМКЕ

Н. Ф. Майоров

При поисках сульфидных руд в литохимических пробах серу обычно не определяют. Между тем при кларковых значениях в литосфере 0,047% в сульфидных рудах ее содержание достигает десятков процентов. Так, в образцах сульфидных медно-никелевых руд Аллареченского и Мончегорского районов Кольского полуострова установлено до 27—33% серы, в образцах пирротиновых руд Аллареченского района 20—26%.

Сульфидные руды, как известно, окисляются под воздействием кислорода атмосферного воздуха, проникающего в растворенном состоянии на глубину вместе с подземными водами, а также кислорода, образующегося в результате разложения воды и других кислородсодержащих соединений под действием радиоактивного распада элементов [5], содержащихся в горных породах, и кислорода некоторых сульфатных соединений типа $Fe_2(SO_4)_3$, $CuSO_4$ и т. п. При окислении сульфидных медно-никелевых или пирротиновых руд образуются сульфаты железа, никеля, меди, кобальта и ряда других элементов. Среди продуктов окисления обоих типов руд преобладают сульфаты железа. В связи с этим образование вторичных ореолов серы в моренном покрове во многом определяется поведением этих соединений в зоне гипергенеза. Известно, что чисто железные сульфаты легко растворимы в воде (при 20° С растворимость $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ равна 265 *г/л*, $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$ соответственно 4400 *г/л*). Закисный сульфат железа устойчив в бескислородной среде и является хорошим мигрантом. По мере приближения к дневной поверхности (при наличии кислорода или других окислителей) он переходит в окисный сульфат

$$12FeSO_4 + 6H_2O + 3O_2 = 4Fe_2(SO_4)_3 + 4Fe(OH)_3,$$

малоустойчивый в нейтральных и слабокислых водах, который, в свою очередь, переходит в гидрат окиси железа и серную кислоту

$$Fe_2(SO_4)_3 + 6H_2O \rightleftarrows 2Fe(OH)_3 + 3H_2SO_4.$$

Гидрат окиси железа с водой образует труднорастворимый лимонит, а серная кислота оказывает на вмещающие породы, руды и новообразования растворяющее и окисляющее действие. При отсутствии же такого взаимодействия серная кислота выносится в различных направле-

Результаты анализов на содержание битумов и различных форм нахождения серы

Материал опробования	Глубина отбора проб, *м*	Содержание, %								
		S общая	S элементарная + битумы	S элементарная	S сульфатная	S сульфидная (беспирротиновая)	S пирротиновая (расчетная)	$\frac{\text{S сульфатная}}{\text{S общая}}$, %	$\frac{\text{S сульфидная}}{\text{S общая}}$, %	$\frac{\text{S пирротиновая}}{\text{S общая}}$, %
Сульфидная медно-никелевая руда	19,6	11,11	0,26	Не обн.	0,77	8,62	1,72	6,9	93,1	15,5
	25,6	25,97	0,20	„	1,28	20,32	4,37	4,9	95,1	16,8
	101,6	23,67	0,30	„	1,89	18,43	3,35	8,0	92,0	14,2
Морена над выходом рудного тела	3,6—5,4	0,85	0,80	0,02	0,05	0,77	0,01	5,9	91,8	1,2
	6,0	0,45	1,50	0,05	0,04	0,36	0,0	8,9	80,0	0,0
	6,4	0,36	0,86	0,05	0,05	0,26	0,0	13,9	72,2	0,0
	7,0	0,50	1,04	0,03	0,07	0,40	0,0	14,0	80,0	0,0
	8,4	0,64	0,48	0,04	0,07	0,53	0,0	10,9	82,8	0,0
Донные осадки по ручью, пересекающему зону пирротиновой минерализации	0,2—0,4	5,04	1,14	0,03	0,06	4,95	0,0	1,2	98,2	0,0
		4,75	Не опр.	0,02	0,23	4,50	0,0	4,8	94,7	0,0
		0,62	0,36	0,01	0,04	0,57	0,0	6,5	91,9	0,0
		4,42	Не опр.	0,02	0,14	4,26	0,0	3,2	96,4	0,0
		0,38	0,60	0,01	0,01	0,36	0,0	2,6	94,7	0,0
		1,82	0,46	0,04	0,02	1,76	0,0	1,1	96,7	0,0
		1,19	0,66	0,05	0,02	1,12	0,0	1,7	94,1	0,0

ниях. При взаимодействии серной кислоты и железных сульфатов с разными минералами образуются сложные сульфаты железа. Таким образом, при миграции закисного сульфата железа к дневной поверхности в моренных отложениях, где присутствует свободный кислород, образуются лимонит и сложные сульфаты железа типа ярозита $KFe_3(OH)_6(SO_4)_2$, плохо растворимого в воде и относительно устойчивого в слабокислых растворах. Ренгенометрический анализ моренных отложений, отобранных над двумя известными сульфидными медно-никелевыми телами Аллареченского района, установил присутствие ярозита в верхних горизонтах моренного покрова. Над обоими телами, в пределах развития вторичных ореолов в морене во фракции $\leqslant 0{,}04$ *мм*, обнаружен ярозит в заметных количествах или в виде следов.

Результаты изучения моренных отложений на заболоченной местности по вертикальному разрезу над сульфидной медно-никелевой залежью месторождения Восток, кернового материала самой рудной залежи и донных осадков ручья на участке проявления пирротинового оруденения приведены в таблице.

Данные вытяжек органическими реагентами (четыреххлористым углеродом, бензолом) и фазового анализа показали, что все пробы морены и донных осадков содержат от 0,3—0,4% до 1,1—1,4% битумов. В этих условиях затруднительного обмена с атмосферой присутствие растворенных сульфатных соединений и органического вещества создает необходимые предпосылки для жизнедеятельности сульфатредуцирующих бактерий. С участием этих микроорганизмов, по-видимому, происходит разложение сульфатных соединений и органического вещества по схеме А. И. Перельмана [3]

$$3MeSO_4 + C_6H_{12}O_6 \longrightarrow 3MeCO_3 + 3H_2O + 3CO_2 + 3H_2S + Q.$$

Выделяющаяся энергия Q при окислении органического вещества используется микробами для жизненных функций. Образующийся при подобных реакциях водный раствор сероводорода предопределяет диссоциацию молекул

$$H_2S \leftrightharpoons H^+ + HS^- \leftrightharpoons 2H^+ + S^{2-}.$$

Ионы HS^- и S^{2-}, взаимодействуя с катионами металлов, образуют сульфиды. Как видно из таблицы, сера в моренном покрове на заболоченной местности в пределах вторичных ореолов и потоков рассеяния в основном представлена сульфидными соединениями. Присутствие серы в морене и донных осадках в форме пирротина и других легко разлагаемых разбавленной HCl сульфидов (PbS, ZnS и др.) ограничивается следами или вовсе не доказывается. Содержание элементарной серы составляет сотые доли процента. Некоторое количество сульфатной серы, возможно, образовалось в пробах после их отбора, за счет окисления сульфидов кислородом атмосферного воздуха. Однако данные рентгенометрического анализа, указывающие на присутствие ярозита в только что отобранных пробах, подтверждают существование в небольшом количестве сульфатной серы в рыхлых образованиях и в природной обстановке.

Результаты фазового анализа показывают, что состав сульфидов в моренных отложениях существенно отличается от первичных сульфидов, за счет которых они образовались. Так, если из состава их в рудном теле значительная доля принадлежит пирротину, то в морене над этим телом и в донных осадках, как отмечено выше, пирротин практиче-

ски отсутствует, и сульфиды здесь представлены почти исключительно пиритом (возможно, частично марказитом) и следами сульфидных соединений никеля, меди и некоторых других элементов. Это свидетельствует о различном генезисе сульфидов в рудах и в моренном покрове. Сульфиды в морене на болотах и в донных осадках являются вторичными.

Многие исследователи [1, 6] считают сульфиды в моренных отложениях во всех случаях первичными. Это приводит в итоге к ошибочным суждениям о природе ореолов в данных условиях, к утверждению преобладания механического рассеяния над солевым, и, как следствие — к резкому занижению глубинности геохимических методов. Образование, например, пирита (марказита) в моренных отложениях на заболоченных участках и в донных осадках водоемов, казалось бы, в принципе могло идти по схеме

$$Fe^{2+}+S_2^{2-}=FeS_2.$$

Однако из-за небольшой активности иона S_2^{2-} в природном растворе при низких температурах и давлениях этот вид реакции мало реален. Образование пирита и марказита [2] может идти в этих условиях с возникновением промежуточных соединений.

$$Fe^{2+}+2HS^-=Fe(HS)_2=FeS_2+H_2,$$

или

$$2F^{2+}+4HS^-=2Fe(HS)_2=2FeS+2H_2S,$$
$$2FeS+{}^1/_2O_2+H_2O=FeS_2+Fe^{2+}+2OH^-.$$

В более щелочной среде образуется пирит, в более кислой — марказит, который затем необратимо превращается в пирит. С учетом наблюдаемых конечных продуктов новообразований в рассматриваемых условиях реакции вида

$$Fe^{2+}+2HS^-=Fe(HS)_2=FeS+H_2S$$

и

$$Fe^{2+}+S^{2-}=FeS$$

имеют резко подчиненное значение.

В условиях ограниченного доступа кислорода происходит также образование в небольших количествах элементарной серы

$$2H_2S+O_2=2H_2O+2S.$$

При избытке кислорода может образоваться в качестве промежуточного соединения серный ангидрид

$$2H_2S+3O_2=2SO_2$$

с последующим образованием элементарной серы

$$2H_2S+3O_2=2H_2O+3S.$$

Все эти новообразования по сравнению с процессом образования сульфидов и прежде всего пирита имеют весьма небольшое значение.

Процесс образования вторичных сульфидов за счет сульфатов растянут во времени, что косвенно подтверждается наличием сульфатных соединений во всех изученных пробах морены. При отсутствии в подобных процессах торможения вопреки фактическим данным наблюда-

лась бы резкая локализация развития вторичных ореолов в местах депрессий, практическое отсутствие солевой восходящей миграции.

Как показали результаты анализа литохимических проб на серу, отобранных на болотистой местности, влияние наблюдаемых различий в распределении органического вещества относительно мало сказывается на показателях по сере.

Выделение серы из сульфидных руд может идти не только указанным выше путем, но, как показал Г. Б. Свешников [4], и в процессе электрохимического растворения их. Воды в результате такого растворения сульфидов обогащаются ионами металлов и серы низших валентностей (HS^-, S^{-2}, S^0). Катодная реакция на сульфидной залежи протекает по схеме

$$MeS + 2l \longrightarrow Me^0 + S^{2-},$$

а анодная

$$MeS - 2l \longrightarrow Me^{2+} + S_0.$$

При электрохимическом растворении медно-никелевых руд Кольского полуострова, состоящих преимущественно из пирротина, пентландита и халькопирита, роль анода выполняет пентландит, катода — пирротин и халькопирит. Образующиеся при электрохимических реакциях ионы S^{2-} в зависимости от pH среды преобразуются в HS^- и H_2S, а при наличии кислорода — в SO_4^{2-}. При pH<5 ионы серы в основном переходят в молекулярный газ [4]

$$S^{2-} + 2H^+ \longrightarrow H_2S,$$

при pH>10

$$S^{2-} + H^+ \longrightarrow HS^-.$$

При pH от 5 до 10 в растворе могут находиться как H_2S, так и HS^-. Количественное соотношение их зависит от величины pH. Относительная роль электрохимического растворения сульфидных руд в образовании серусодержащих водных ореолов пока не совсем ясна, ибо образующиеся при этих процессах ионы обладают высокой реакционной способностью, препятствующей интенсивному развитию таких ореолов. Однако и в этих случаях в тех или иных количествах возможна миграция серы с глубины к дневной поверхности в основном в виде сульфатного иона, возникшего из аниона серы, и молекулярного сероводорода.

Резко повышенное содержание серы в сульфидных рудах по сравнению с основными элементами-индикаторами, используемыми при поисках медно-никелевых руд (никель, медь), является предпосылкой формирования вторичных ореолов серы большой продуктивности. Ее миграция в виде анионов и молекулярного газа предопределяет высокую подвижность этого элемента и, как следствие, приводит к повышению глубинности литохимической съемки.

Исследования на разведанных участках показали, что ореолы серы над рудными телами на возвышенной местности практически отсутствуют или проявлены слабо. На болотистой же местности над сульфидными рудами отмечаются отчетливые ореолы большой продуктивности. Они обычно расположены над рудными телами, а ореолы, например, никеля и меди нередко смещены от них в сторону разгрузки поверхностных и грунтовых вод.

На положительных формах рельефа, в зоне просачивания, мигрирующие с глубины к поверхности по пленкам рыхло связанной воды сульфаты железа, никеля, меди, кобальта, контактируя с коллоидами моренных отложений, вступают во взаимодействие с последними. В результате обменных процессов катионы сульфатов будут вытеснять катионы поглощающего комплекса дисперсной фазы П. В соответствии с составом моренных отложений (кварц, полевой шпат, слюды, амфибол, гидроокислы железа, магнетит, каолинит, хлорит, органическое вещество) из поглощающего комплекса дисперсной фазы в первую очередь высвободятся такие катионы, как Na^+ и K^+, менее прочно удерживаемые, чем, например, встречаемые в этих условиях Al^{3+}, H^+, Ca^{2+} и Mg^{2+}. В результате обменных процессов между мигрирующими с глубины сульфатами и коллоидами моренных отложений в зоне просачивания могут происходить следующие реакции:

$$\Pi_{Na_2} + FeSO_4 \rightleftarrows \Pi_{Fe} + Na_2SO_4,$$

$$\Pi_{Na_6} + Fe_2(SO_4)_3 \rightleftarrows \Pi_{Fe_2} + 3Na_2SO_4,$$

$$\Pi_{Na_2} + NiSO_4 \rightleftarrows \Pi_{Ni} + Na_2SO_4,$$

$$\Pi_{Na_2} + CuSO_4 \rightleftarrows \Pi_{Cu} + Na_2SO_4,$$

$$\Pi_{K_2} + FeSO_4 \rightleftarrows \Pi_{Fe} + K_2SO_4 \text{ и т. д.}$$

Образующиеся при этом сульфаты натрия, калия, кальция и других элементов частично вступают в обратные реакции с поглощающим комплексом дисперсной фазы, а в значительной мере вместе с мигрирующей с глубины частью сульфатов железа, никеля, меди, кобальта переходят в свободные воды и удаляются под действием гравитационных сил в пониженные места рельефа. Лишь следы сульфатных соединений достигают дневной поверхности и, подвергаясь тем или иным превращениям, переходят в труднорастворимые соединения серы или, растворяясь в поверхностных водах, вместе с ними сбрасываются в места разгрузки — болота, ручьи, реки, озера, где, как отмечено выше, претерпевают существенные изменения с образованием труднорастворимых вторичных сульфидов, сульфатов бария, стронция, свинца, сложных сульфатов и элементарной серы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дрейманис А. Геохимические поиски меди, свинца и цинка в районах оледенения Восточной Канады. Тр. XXI Международн. геол. конгр. Вып. III. Мир, 1964.
2. Гаррельс Р. М. Скорости химических реакций при низких температурах и давлениях. В сб.: Геохимические исследования, ИЛ, 1961.
3. Перельман А. И. Геохимия эпигенетических процессов (зона гипергенеза). Недра, 1968.
4. Свешников Г. Б. Электрохимические процессы на сульфидных месторождениях. ЛГУ, 1967.
5. Соколов В. А. Геохимия газов земной коры и атмосферы. Недра, 1966.
6. Kauranne L. K. Geologi, 1957, № 2.