Записки Ленинградского орденов Ленина и Трудового Красного Знамени горного института им. Г. В. Плеханова, т. LVI, вып. 2, 1969 г.

ФТОР КАК ГИДРОХИМИЧЕСКИЙ КРИТЕРИЙ ПРИ ПОИСКАХ ОЛОВОРУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

К. В. Лебедева

Помимо флюоритовых, апатитовых, фосфоритовых, фтор чаще всего связан с оловорудными месторождениями. В оловоносных гидротермальных растворах, по И. Г. Магакьяну [1955], олово переносится в виде SnF_4', а повышенное содержание фтора в породе и наличие фторсодержащих минералов являются поисковым признаком. По данным изучения оловянных месторождений Дальнего Востока [Барсуков, 1957], олово переносится гидротермальными растворами в виде соединений $Na_2[Sn(OH,F)_6]$. Для этих оловорудных месторождений [Федчин, 1964] характерно присутствие флюорита и повышенные содержания фтора в хлорите и сериците. Это и послужило предпосылкой для изучения возможности использования фтора как одного из индикаторов при гидрохимических поисках оловорудных месторождений. Большинство исследователей изучало содержание фтора в воде главным образом с позиции биологического воздействия воды на человека (кариоз, флюороз зубов). Отмечали дефицит фтора в ландшафтах с влажным климатом и относительный избыток в условиях сухого климата и в районах современного и древнего вулканизма.

Присутствие повышенного содержания фтора в водах объясняют в основном выщелачиванием и растворением из водовмещающих пород фторсодержащих минералов. Миграционные свойства фтора характеризуют главным образом химическим составом воды. Ряд авторов [Бродский, 1964; Гельфер, 1965; Колотов, 1964] считает, что щелочной характер вод повышает миграционную способность фтора, а наличие в воде солей кальция ограничивает его вынос. А. И. Перельман [1963], исходя из произведения растворимости флюорита, делает вывод об обратной пропорциональной зависимости содержания в водах кальция и фтора и о влиянии на растворимость флюорита наличия в воде соли, имеющей одноименный ион с CaF_2. Имеющиеся единичные сведения о наличии фтора в природных водах Дальнего Востока относят главным образом к минеральным источникам [Перельман, 1965]. О возможности использования фтора как гидрохимического индикатора при поисках сульфидно-касситеритовых месторождений Приморья упоминает Б. А. Колотов [1964].

Район исследований принадлежит к ландшафтам с влажным климатом, сильным выщелачиванием почв и мало минерализованными водами. Рельеф среднегорный, относительно расчлененный, климат муссонный, среднее количество атмосферных осадков 600—700 *мм*, основ-

ная часть приходится на лето — осень. По площади района распространены нижнемеловые, преимущественно покровные образования кислых эффузивов и пластовые тела гранит-порфиров обманийской свиты. Породы вулканогенно-интрузивного комплекса подвергались интенсивному региональному метаморфизму — альбитизации, серицитизации, хлоритизации, эпидотизации, биотитизации. Широко развиты также участки и зоны серицит-кварцевых, хлорит-серицит-кварцевых метасоматитов, с которыми связаны проявления повышенной оловоносности и оловорудные месторождения.

Наложенная минерализация и многочисленные разрывные нарушения придают нижнемеловому эффузивно-интрузивному комплексу сложный характер. Большинство минерализованных зон тяготеет к верхам вулканогенной толщи и пространственно размещается в районе Хинганского месторождения. Для этого участка характерна также рассеянная вкрапленность флюорита и наличие апатита в сумме акцессорных минералов в породах.

Г. В. Иициксон [1959] и другие исследователи выделяют в районе три основные генетические формации оловоносной минерализации: сульфидно-касситеритовую, переходную — от сульфидно-касситеритовой к кварц-касситеритовой и риолитовую с деревянистым касситеритом. Как видно из приведенной таблицы, фторсодержащие минералы и концентрации фтора по генетическим типам распределяются неравномерно.

В рудных зонах первого из месторождений отмечен флюорит. Повышенное содержание фтора наблюдается в хлорите и сериците. На втором месторождении топаз и флюорит встречаются как второстепенные минералы. В районе месторождения широко развиты топаз-кварцевые и мусковит-кварцевые метасоматиты. На третьем месторождении турмалин и топаз относятся к числу главных минералов, флюорит — второстепенных; среднее содержание фтора 0,15—0,3%. Для рудных зон четвертого месторождения фторсодержащие минералы не характерны, но содержание фтора в рудах на отдельных участках примерно такое же, как и на третьем месторождении (около 0,4%). Кроме известных месторождений олова, в районе широко распространены линейные зоны серицит-хлорит-кварцевых метасоматитов и окварцованных пород с убогим оловянным оруденением.

Подземные воды трещинно-грунтовые, трещинно-жильные. Водный режим их в значительной мере зависит от инфильтрации атмосферных осадков. По химическому составу — это гидрокарбонатно-кремнистые, кальциевые воды со средней минерализацией 37 *мг/л*, слабокислые — нейтральные. Воды поверхностных водотоков имеют аналогичный состав.

При гидрохимических поисках опробованы как подземные, так и поверхностные воды с расходом менее 0,5 $м^3/сек$. Фтор определяли цирконализариновым методом. В районе Хинганского месторождения и к югу от него анализы на фтор (всего 515, включая многолетние опробования, режимные наблюдения) производились в каждой точке опробования с шагом отбора 300—500 *м*, 164 пробы были отправлены на внешний контроль. В районе Олонойского, Джалиндинского, Карадубского месторождений фтор определяли только в 10—20% от общего числа проб. Систематическая и случайная ошибки, вычисленные способом Е. М. Квятковского [1966], для полевого и контрольного анализа достигает соответственно 0,9 и 1,5, т. е. в пределах допустимого.

Общая характеристика оловорудных месторождений Малого Хингана
[Ициксон и др., 1959; Федчин, 1964]

Месторождение	Оловоносная формация	Вмещающие породы	Зоны оловоносной минерализации	Минералы руд и околорудных пород (в порядке убывания)		Содержание фтора в рудных зонах, %
				главные	второстепенные	
Первое	Касситерито-сульфидная	Гранит-порфиры, игнимбриты, эруптивные брекчии	Серицит-кварцевые, хлорит-серицит-кварцевые метасоматиты	Кварц, серицит, хлорит, флюорит, касситерит, адуляр	Сидерофилит, арсенопирит, сфалерит, халькопирит, галенит, пирит, вольфрам	>3
Второе	Переходная	Липариты (игнимбриты), гранит-порфиры	Топазо-мусковито-кварцевые грейзены, турмалино-кварцевые метасоматиты, хлорито-кварцевые метасоматиты, сидерофилы, хлорито-кварцевые	Кварц, хлорит, сидерофиллит, серицит, касситерит	Каолин, магнетит, халькопирит, топаз, флюорит	0,3—2,3
Третье	То же	Туфы, лавобрекчии, фельзолипариты, андезиты	Топаз-кварцевые, турмалино-кварцевые, кварц-серицитовые, кварц-биотитовые	Кварц, хлорит, серицит, турмалин, топаз, касситерит	Арсенопирит, флюорит, сфалерит, галенит, халькопирит, пирит, каолин	0,15—0,3
Четвертое	Риолитовая	Липариты (экструзивные)	Гидротермально-измененные с ограниченными участками кварцевых, серицит-кварцевых метасоматитов	Кварц, серицит, деревянистый касситерит	Пирит, флюорит, (очень редко)	0—0,43

Параллельно с гидрохимическими исследованиями в районе проведены литохимические поиски. Фтор определяли полуколичественным спектральным анализом, методом просыпки с добавкой $CaCO_3$. При поисках по вторичным ореолам опробование проводили с глубины 0,2—0,4 *м*, т. е. практически из нижних горизонтов почвы, по сетке 500×50 *м*. При поисках по потокам рассеяния шагом 300 *м* опробовали русловые отложения параллельно из песчано-глинистой и глинисто-илистой фракций. Анализ дал примерно однотипные результаты. Фоновое содержание фтора в водах (0,1—0,21 *мг/л*) характерно для областей гумидного климата. Источники появления фтора в воде — фторсодержащие минералы. Наиболее растворимым из них является флюорит, произведение растворимости которого, по Ю. Ю. Лурье [1965], равно 4×10^{-11}. Однако даже в водах Хинганского месторождения содержание фтора значительно ниже предельного (12 *мг/л*), что можно объяснить как интенсивным водообменом, так и затрудненной миграцией фтора в слабокислых и нейтральных водах. В распределении фтора по площади наблюдается некоторая зависимость от гидротермальных изменений регионального характера (рис. 1). Максимальный гидрохимический фон 0,21 *мг/л* устанавливается для площади интенсивной хлоритизации, серицитизации, наличия многочисленных зон серицит-кварцевых, хлорит-серицит-кварцевых метасоматитов. Повышение фона, очевидно, связано главным образом с растворением рассеянной вкрапленности флюорита и в меньшей степени — хлорита.

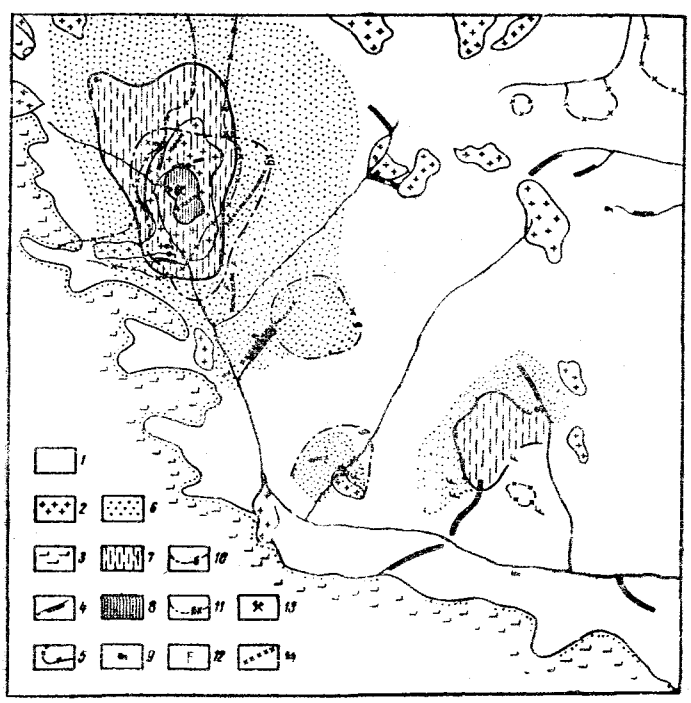


Рис. 1. Схема распределения фтора в водах и рыхлых отложениях:

1—кислые эффузивы; *2*—крупные тела гранит-порфиров; *3*—покровы базальтов; *4*—литохимический поток рассеяния фтора, *5*—литохимический ореол рассеяния фтора; Площади распространения вод с содержанием фтора, *мг/л*: *6*—(0,2—0,4); *7*—(0,4—0,6); *8*—(0,8—2); *9*—источники трещинно-жильных вод с содержанием фтора 0,4—1,0 *мг/л*; *10*—площадь интенсивной биотизации; *11*—площадь интенсивной биотит-хлоритизации; *12*—вкрапленники флюорита в породах; *13*—месторождение олова; *14*—минерализованные зоны серицит-кварцевых, хлорит-серицит-кварцевых метасоматитов с повышенным содержанием олова

Район первого месторождения выделяется широким гидрохимическим ореолом рассеяния с максимальными содержаниями фтора до 2 *мг/л* в водах, дренирующих рудные зоны и хлоритизированные гранит-порфиры. Второй по интенсивности ореол соответствует полю интенсивной хлоритизации, биотитизации пород с рассеянной вкрапленностью флюорита. В районе второго месторождения, где содержание

фтора в водах достигает 0,6 *мг/л*, зональность ореола повторяет зональность распределения топаз-кварцевых и мусковит-кварцевых метасоматитов. Кроме того, выделяются гидрохимические ореолы фтора на ряде участков с интенсивной сульфидизацией, серицитизацией, иногда хлоритизацией пород и наличием вкрапленников флюорита и топаз-кварцевых метасоматитов.

В водах третьего и четвертого месторождений содержание фтора мало отличается от фонового, что можно объяснить незначительным распространением в рудных зонах фторсодержащих минералов, особенно флюорита. По-видимому, поэтому же не фиксируются по ореолам фтора и некоторые другие минерализованные зоны.

Таким образом, гидрохимические ореолы рассеяния фтора можно ожидать только при наличии флюорита или топаза в рудных зонах и при этом в значительных количествах (более 0,3% фтора). Рассеянная флюоритовая или топазовая вкрапленность сопровождается слабым повышением содержания фтора в водах (в 1,5—2 раза выше фона). Возможно, повышенные количества фтора могут быть вызваны растворением хлорита в участках интенсивной хлоритизации пород. Все это следует учитывать при интерпретации результатов гидрохимического опробования, в частности при установлении нижнего предела аномальных содержаний фтора для вод Малого Хингана. Литохимические методы поисков в данном случае дают низкую чувствительность и точность анализа проб, недостаточную для определения фоновых содержаний фтора в рыхлых отложениях. В районе первого месторождения наблюдается обширный вторичный литохимический ореол рассеяния фтора, приблизительно совпадающий с площадью интенсивной хлоритизации, биотитизации пород. Встречаемые на других участках более локальные вторичные литохимические ореолы рассеяния фтора связаны, по-видимому, с участками интенсивной серицитизации пород. Литохимические потоки рассеяния фтора отмечены на участках, в пределах которых развиты гидротермальные метасоматиты.

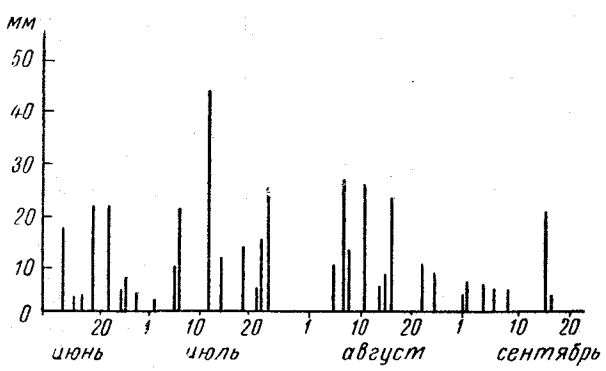


Рис. 2. Количество атмосферных осадков, *мм*

Как видно из сравнения данных литохимических и гидрохимических исследований, фтор больше распространен в водах, а гидрохимические ореолы более обширны и более контрастны.

Миграционные свойства фтора в незначительной мере зависят от макросостава вод. Существует слабая корреляционная связь фтора с натрием, калием и кремнекислотой лишь для фоновых вод, связанных со слабо измененными постмагматическими процессами породами. Для аномальных площадей содержание фтора не зависит от химического состава вод и определяется главным образом его концентрациями в породах. Содержание фтора в водах изменяется в зависимости от интенсивности атмосферных осадков (рис. 2 и 3). Однако установить четкой зависимости не удается, кроме того, что максимальное содержание фтора фиксируется в начале лет-

него периода, постепенно уменьшаясь к концу лета. Очевидно, это связано с интенсивным выносом фтора водами из почвы и коры выветривания пород и разубоживанием вод в летние месяцы.

Выводы

1. Фтор может служить гидрохимическим индикатором при поисках оловянных месторождений сульфидно - касситеритовой и переходной формаций при наличии в рудных зонах флюорита или топаза.

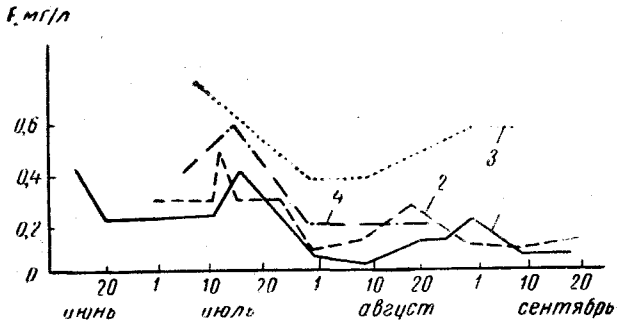


Рис. 3. Изменение содержания фтора в водах во времени:

1—река, $Q_{ср}$=1,8 *м³/сек*; *2*—ручей, $Q_{ср}$=0,05 *м³/сек*; *3*—источник трещинно-жильных вод, $Q_{ср}$=0,1 *л/сек*; *4*—источник трещинно-грунтовых вод, $Q_{ср}$=0,09 *л/сек*

2. Образование широких по площади гидрохимических ореолов фтора на участках интенсивных постмагматических изменений пород позволяет рекомендовать фтор как гидрохимический признак оловоносных площадей при поисках мелкого масштаба.

3. Литохимические поиски фтора для оловоносных площадей менее эффективны и требуют разработки более высокочувствительных анализов.

4. Гидрохимические исследования на фтор позволяют отбраковать площади, не несущие флюоритовую, а возможно и топазовую минерализацию.

5. При интерпретации гидрохимических данных необходимо учитывать, что содержание фтора в водах уменьшается в осенний паводковый период.

ЛИТЕРАТУРА

Барсуков В. Л. К геохимии олова. «Геохимия», № 1, 1957.

Бродский А. А. Основа гидрохимического метода поисков сульфидных месторождений. Недра, 1964.

Гельфер Е. А. Гидрохимические факторы, определяющие различное содержание фтора в природных водах. Гидрохим. мат., т. XL, 1965.

Иициксон Г. В. и др. Оловорудные месторождения Малого Хингана. Тр. ВСЕГЕИ, Нов. серия, т. 27, 1959.

Квятковский Е. М. Оценка точности полуколичественного спектрального анализа по шкале вероятностей. Зап. ЛГИ, т. L, вып. 2, 1966.

Колотов Б. А. Гидрохимический метод в Приморье. Информ. сб. Приморского геологич. управл., № 5. НТО горное. Владивосток, 1964.

Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. Химия, 1965.

Магакьян И. Г. Рудные месторождения. Госгеолтехиздат, 1955.

Методическое руководство по определению микрокомпонентов в природных водах при поисках рудных месторождений. Госгеолтехиздат, 1962.

Перельман А. И. Некоторые особенности водной миграции химических элементов в ландшафте. Тр. ИГЕМ, вып. 99, 1963.

Перельман А. И. Геохимия эпигенетических процессов. Недра, 1965.

Федчин Ф. Г. Особенности структуры, магматизма и оловоносности Хингано-Оловоносного прогиба. Наука, 1964.