*Записки Ленинградского орденов Ленина и Трудового Красного Знамени горного института им. Г. В. Плеханова, т. XLIX, вып. 2, 1965 г.*

УДК 553.068.41 + 553.462 (571.65)

# ОБ УСЛОВИЯХ ОБРАЗОВАНИЯ ЗОНЫ ОКИСЛЕНИЯ МОЛИБДЕНОВОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ОСЕННЕЕ

*С. В. Сендек*

Главное рудное тело месторождения Осеннее приурочено к зоне дробления в гранодиоритах и представлено кварцевыми и кварц-полевошпатовыми с турмалином молибденитсодержащими жилами, которые падают в западном направлении под углом 35° при меридиональном простирании. По падению тело вскрыто примерно на 60 *м*, причем с поверхности до 35 *м* штольней, штреками и рассечками, а в интервале 50—60 *м* подсечено шахтой. Данные опробования и изучения вещественного состава руд позволили выделить зону окисления глубиной до 40 *м*, где наиболее окисленные руды приурочены к поверхности с постепенным уменьшением окисных форм молибдена на глубину.

В лежачем боку главного рудного тела по выработкам отмечены окварцованные гранитоидные породы, несущие молибденовое оруденение, в отличие от пород висячего бока. В зоне, непосредственно примыкающей к главному рудному телу, породы лежачего бока содержат ощутимое количество молибдена, в результате чего истинная мощность оруденелых пород увеличивается в 2—2,5 раза. Геологами Ф. В. Сеничевым и В. И. Артемьевым эти породы лежачего бока названы «рудным зальбандом». Так как шахта, вскрывшая рудное тело ниже зоны окисления, не подсекла в лежачем боку оруденелые породы типа «рудного зальбанда», Ф. В. Сеничев и В. И. Артемьев считают, что образование оруденения в лежачем боку связано с процессом окисления и переотложения молибдена из главной рудной зоны в сторону лежачего бока. Подтверждалось это предположение очень неясными, по данным опробования, очертаниями «рудного зальбанда» и присутствием молибдена в породах за многие десятки метров в сторону лежачего бока. Приводились данные раздельного опробования сульфидного и окисного молибдена, где некоторые пробы из лежачего бока содержат 70—80% окисных форм молибдена по отношению к валовому. Доказательством считали и тот факт, что среднее содержание молибдена в главном рудном теле в зоне окисления ниже, чем в неизмененных аналогичных рудах, вскрытых шахтой. Это связывали с процессами переотложения молибдена в зоне окисления. Однако при изучении вещественного состава оруденелых пород лежачего бока совместно с окисными формами молибдена и железа отмечались и сульфидные, гипогенное образование которых не вызывает возражений. Такое совместное нахождение сульфидных и окисных форм в оруденелых породах лежачего бока связывали с привносом грунтовыми водами и переотложением молибдена в окисной форме из рудного тела в первично слабо сульфидизированные породы. Случаи замещения окисных форм вторичными сульфидными (в восстановительных условиях) на месторождении не обнаружены. Гипогенное же оруденение лежачих пород объяснялось одновременной, но более слабо

проявленной импрегнацией рудоносного раствора как в главную зону, так и во вмещающие менее дислоцированные породы, тем более что отдельные участки с убогой аналогичной вкрапленностью сульфидов фиксируются и в висячем боку.

При всех достоинствах высказанных доказательств, изучая месторождение, никак нельзя найти объяснение тому факту, что общее количество молибдена, находящегося в «рудном зальбанде», превышает (иногда значительно) общее количество молибдена в рудном теле. Явление столь массового перемещения молибдена в зоне окисления сульфидных месторождений в литературе неизвестно, поэтому раскрытие условий образования зоны окисления в данном случае имеет принципиальный практический и теоретический интерес.

Как отмечалось, основное рудное тело месторождения представлено зоной раздробленных и сильно каолинизированных гранитоидных пород. К зоне разлома приурочены молибденитсодержащие кварцевые и кварц-полевошпатовые жилы, турмалиновые прожилки, неправильной формы пегматоидные образования кварц-полевошпатового состава и дайки диорит-порфиритов. Рудные минералы представлены молибденитом и пиритом, в резко подчиненном количестве присутствуют пирротин, халькопирит, сфалерит, молибдошеелит, магнетит. В зоне окисления отмечены лимонит, ферримолибдит, повеллит, ковеллин. Первичные рудные минералы образуют прожилки или в виде неравномерной вкрапленности присутствуют в перечисленных породах. Сравнительно простой минеральный состав позволяет легче раскрыть условия образования зоны окисления месторождения Осеннее, в отличие от других полисульфидных месторождений подобного типа.

Как известно, процессы окисления молибденита в приповерхностном слое протекают под воздействием кислородсодержащих грунтовых вод за продолжительный период времени [Беляков и др., 1962; Смирнов, 1955]. Общий ход окислительного процесса проходит по схеме:

$$\text{Молибденит} \rightarrow \text{Комплексное растворимое соединение } (MoO_2 \cdot SO_4) \rightarrow$$
$$\rightarrow \text{Молибденовая кислота } (H_2MoO_4) \rightarrow \text{Молибдат железа}$$
$$(Fe_2O_3 \cdot 3MoO_3 \cdot 7{,}5\ H_2O) + \text{молибдат кальция } (CaMoO_4),$$

т. е. для перевода молибдена в растворимое состояние первоначальными исходными факторами являются кислород, вода и водорастворимые примеси, содержащиеся в молибдените. Для осаждения молибдена из растворов необходимо присутствие либо железа (главным образом за счет пирита в виде гидроокиси, лимонита и т. п.) для образования ферримолибдита, либо кальция (в гидрокарбонатных или бикарбонатных водах) для образования повеллита. Отсюда вытекает важное обстоятельство: для одних и тех же типов руд, не зависимо от того достаточно ли количества железа или кальция для полного или частичного осаждения молибдена из растворимых форм, всегда будет существовать какая-то зависимость между содержаниями окисляющихся сульфидов и их окисными формами, так как, в конечном счете, и процессы окисления, и процессы образования «осадителей» в качественном и количественном отношении вызваны действием одних и тех же вод. В самом деле, неоднократно отмечали, что присутствие определенных количеств молибдена в грунтовых водах месторождений имеет прямую связь с исходными содержаниями молибдена в рудах. В каждом конкретном случае эта зависимость несет свои специфические черты, вызванные геолого-гидрогеологическими особенностями месторождения. Тем не менее общая закономерность остается неизменной. Установление зависимости между содержанием сульфидного и окисного молибдена является ключом для определения качественной характеристики процесса окисления, т. е. определения равномерности процесса окисления для какого-то конкретного участка, а следовательно,

возможности сопоставления различных участков рудного тела как по горизонтали, так и вертикали.

Мерой качественной характеристики окислительного процесса для какого-то конкретного участка (пробы) может быть принято выраженное в процентах отношение количества молибдена, находящегося в окисной форме, к исходному, первоначальному количеству молибдена в руде. Количество окисного молибдена может быть определено как сумма молибдена, осевшего на месте, переотложенного во вмещающих породах и рассеянного грунтовыми водами. Исходное же количество молибдена определяется суммой молибдена в сульфидной форме и общего количества молибдена в окисной, или иначе, суммой валового количества молибдена (сульфидного и осевшего на месте окисного) и молибдена, вынесенного грунтовыми водами (переотложенного и рассеянного). Поскольку вычислить количество вынесенного молибдена невозможно, то и определить исходное содержание (количество) молибдена в окисленной руде нельзя. Казалось бы, что поставленная задача неразрешима. Однако, учитывая пропорциональную зависимость между изменениями исходных содержаний молибдена в руде и изменениями содержаний молибдена в грунтовых водах для одной и той же степени окисления руд, нетрудно заметить, что и изменения валовых содержаний молибдена в зоне окисления, при тех же условиях, пропорциональны изменениям исходных содержаний (положение легко доказывается математически, — *С. С.*). Отсюда, за исходные содержания можно принять валовые, и мерой качественной характеристики окислительного процесса будет выраженное в процентах отношение количества окисного молибдена (осевшего на месте) к валовому, т. е. та самая величина, которая используется разведчиками для подсчета количества окисного молибдена в зоне окисления. Конечно, это допущение теоретически не может быть принято для таких случаев окисления, когда первичные сульфидные формы в подавляющем большинстве или полностью заменены окисными, потому что пропорциональная зависимость между исходными и валовыми содержаниями молибдена в рудах будет нарушена.

Для правильного представления о степени окисления руды для какого-то горизонтального сечения зоны окисления необходимо максимально возможное число анализов по раздельному опробованию валового и окисного молибдена. Но в отличие от разведчиков, определяющих среднее валовое содержание и усредненное содержание окисного молибдена, необходимо учитывать только такие пробы, подавляющее большинство которых для выбранного сечения удовлетворяло бы следующим положениям.

1. Для одних и тех же условий глубинности, однородного типа руд и одинакового содержания молибдена в различных сравниваемых участках теоретически должно быть равное количество окисного молибдена. Если эти количества различны (при соблюдении всех ранее высказанных условий), то несоответствие вызвано либо различными фильтрационными эффектами грунтовых вод (например, разная трещиноватость), либо процессы растворения и осаждения неравновесны. Иначе говоря, процессы окисления в одних и тех же условиях качественно отличны и анализировать такие участки совместно нельзя.

2. Для одних и тех же условий глубинности, однородного типа руд, но разного содержания молибдена в сравниваемых участках теоретически должно быть различное количество окисного молибдена. При этом на участке с более высоким содержанием валового молибдена окисного молибдена должно быть больше, так как в этих рудах первичная пористость — трещиноватость — более высокая. Иначе говоря, в этом случае между изменениями валовых содержаний молибдена и изменениями содержаний его окисных форм должна быть какая-то функциональная зависимость. И если эта зависимость существует, то участки могут анализироваться совместно.

3. При анализе однотипных руд в вертикальном разрезе можно сопоставить те участки, которые в каждом конкретном горизонтальном

сечении удовлетворяют первому и второму высказанным положениям. Конечно, функциональные зависимости между окисными и валовыми содержаниями для каждого выбранного горизонтального сечения будут различны, так как различны по своей «агрессивности» грунтовые воды по вертикальному профилю. Следовательно, сопоставление этих различий и даст возможность установить качественную характеристику окислительного процесса в вертикальном разрезе.

Таким образом, выбрав качественно сопоставимые участки рудного тела и определив вертикальный профиль зоны окисления, можно подойти к аналогичному анализу оруденелых пород лежачего бока. Затем сравнить и установить общность или различие в окислении для одних и тех же горизонтальных сечений.

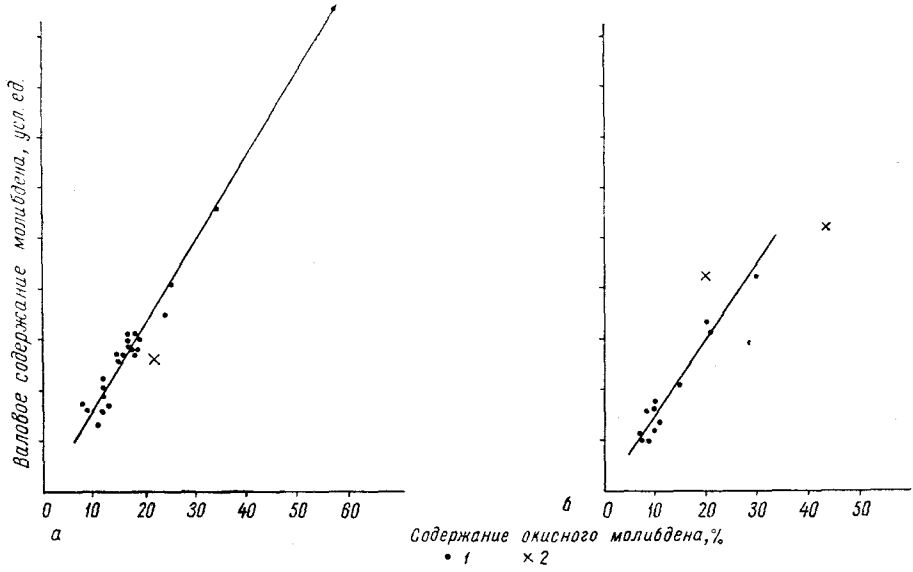



Рис. 1. Примеры построения зависимости валовых и окисных содержаний молибдена для выбранных горизонтальных сечений зоны окисления: *а* — квершлаг, интервал глубин 15—20 *м*; *б* — рассечка 8, интервал глубин 9—11 *м*.

*1* — пробы, вошедшие в построение графика; *2* — отбракованные пробы.

Переходя от теоретических рассуждений к практической стороне вопроса, заметим, что установление собственно функциональных зависимостей между содержаниями окисного молибдена и валовыми невозможно, так как всегда существуют те или иные отклонения от теоретических в силу даже незначительных геологических различий в анализируемых участках с одинаковыми валовыми содержаниями, учесть которые нельзя (различие первичной пористости, содержание пирита и других сульфидов и т. д.). Поэтому пришлось прибегнуть к графическому решению зависимости содержаний окисного и валового молибдена.

По большинству проб, отвечающих направленности изменений содержаний, выводился график. Пиковые значения анализов, отличающиеся от общей массы в ту или иную стороны, отбраковывались и не учитывались при выведении графиков по ранее высказанным причинам. Как показали расчеты, примерно из 10—12 проб, приходящихся на выбранное горизонтальное сечение, отбраковывались 1—2 пробы (рис. 1).

По пробам, вошедшим в построение графиков, определяли степень окисления руд для выбранного сечения, равную отношению усредненного содержания окисного молибдена к усредненному валовому. Чтобы определить, насколько выбранное большинство проб соответствует графику, т. е. какова погрешность в выведении усредненных величин окисного

и валового молибдена, необходимо установить сходимость изменений между валовыми и окисными содержаниями молибдена по выбранным анализам. Для этого определяли корреляционные связи изменений указанных содержаний (коэффициенты корреляции) для выбранных горизонтальных сечений расчетным методом [Крейтер, 1961].

На месторождении было выбрано 9 горизонтальных сечений. Для них определили корреляционные связи изменений валовых и окисных содержаний с учетом графиков их зависимостей. Затем установили степень окисления раздельно по рудному телу и оруденелым породам лежачего

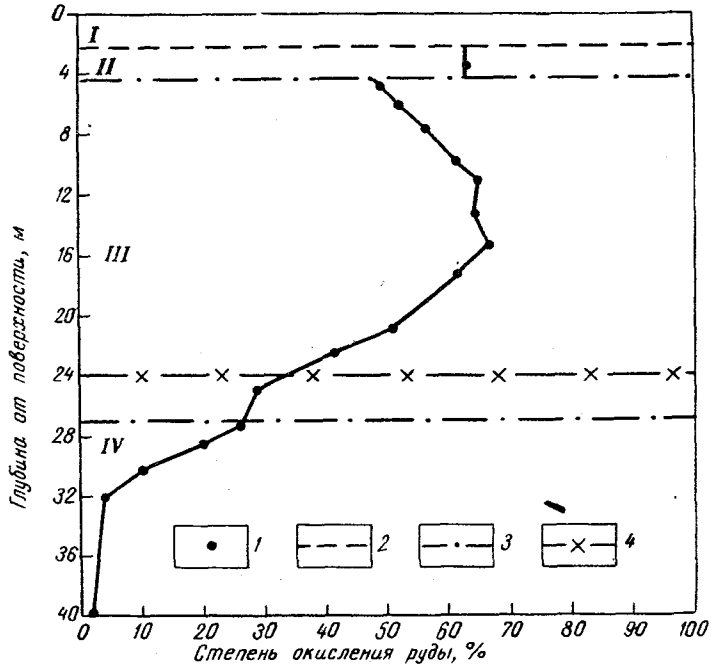



Рис. 2. Изменение относительных содержаний молибдена в окисной форме (степеней окисления) по вертикальному профилю зоны окисления: *I* — элювиальный слой; *II* — надмерзлотные породы; *III* — многолетнемерзлые породы; *IV* — подмерзлотные водоносные породы.

*1* — опорные сечения; *2* — нижняя граница рыхлых отложений; *3* — контур распространения многолетнемерзлых пород; *4* — установившийся уровень подмерзлотных вод.

бока (где это было возможно) и, наконец, степень окисления оруденелых пород в целом с учетом общей корреляционной зависимости для каждого выбранного сечения.

Как видно из таблицы, корреляционные зависимости изменений окисных и валовых содержаний каждого выбранного сечения довольно высоки, степени окисления как в рудном теле, так и в оруденелых породах лежачего бока близки между собой (за исключением одного случая). Это позволило вывести степени окисления оруденелых пород месторождения в целом, тем более что и общие корреляционные связи также высоки. Построенный график степени окисления руд по всему профилю зоны окисления (см. таблицу) с использованием всех имеющихся данных по раздельному опробованию руд в выработках, включая и пройденные по поверхности (рис. 2), имеет две особенности: 1) максимум окисления молибденовых руд (66,4%) приходится на глубину примерно 15,5 *м*; 2) с глубины примерно 4,5 *м* к поверхности резко увеличивается степень окисления руд (на 15%). В результате на графике фиксируется разрыв.

**Расчет корреляционных зависимостей между сульфидными и окисными содержаниями молибдена и степеней окисления руд по выбранным сечениям зоны окисления**

| Интервал глубин, *м* | По рудному телу | | По «рудному зальбанду» | | В целом по оруденелым породам | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Корреляционная зависимость | Степень окисления, % | Корреляционная зависимость | Степень окисления, % | Корреляционная зависимость | Степень окисления, % |
| 6—9 | 0,91 | 55,7 | 0,92 | 57,5 | 0,89 | 56,4 |
| 9—11 | 0,96 | 61,5 | 0,95 | 60,8 | 0,95 | 61,2 |
| 10—12 | 0,96 | 63,2 | 0,91 | 66,6 | 0,94 | 64,9 |
| 12—15 | 0,82 | 64,4 | 0,85 | 65,3 | 0,81 | 64,6 |
| 14—16,5 | 0,90 | 51,6 | 0,96 | 72,6 | 0,97 | 66,4 |
| 15—18 | 0,77 | 63,2 | — | — | — | — |
| 15—20 | 0,99 | 59,2 | 0,90 | 63,4 | 0,98 | 61,5 |
| 20—22 | 0,89 | 50,8 | — | — | — | — |
| 21—24 | 0,93 | 40,3 | 0,74 | 42,0 | 0,89 | 41,4 |

Общегеологический анализ полученных особенностей зоны окисления приводит к весьма важным выводам.

На месторождении в интервале глубин 4,5—27 *м* породы находятся в многолетнемерзлом состоянии. С поверхности до 4,5 *м* выработками вскрывается деятельный слой, состоящий до глубины 2,5 *м* из элювия, ниже представленный коренными породами. Анализ руд, вскрытых выработками на поверхности, не обнаруживает каких-либо отклонений от характера оруденения на глубине. Таким образом, различие в окислении руд на верхней границе многолетнемерзлых пород вызвано длительным действием надмерзлотных вод деятельного слоя, а следовательно, окисленные руды, находящиеся в многолетнемерзлом состоянии, представляют собой как бы «законсервированный» результат окислительного процесса, протекавшего до возникновения ныне существующих мерзлых пород.

Возникновение многолетнемерзлых пород связывают с началом полупокровного оледенения [Калабин, 1960], широко проявившегося на приохотском побережье в средне-верхнечетвертичное время. Конечно, это не значит, что возникновение всей толщи криолитозоны было кратковременным. На первых этапах возникновения должны были сложиться такие условия, когда инфильтрация атмосферных осадков на глубину могла проходить только вдоль водотоков того времени, и весь окислительный процесс протекал под действием подмерзлотных вод. Причем, по мере похолодания климата и возникновения ледников подземный сток должен был сократиться, т. е. уровень подмерзлотного грунтового потока должен был понизиться до уровней цокольного выполнения ледниковых форм в наиболее пониженных местах прилегающего рельефа того времени. Могло случиться, что между уровнем подмерзлотного грунтового потока и нижней границей растущей толщи многолетнемерзлых пород возникала водоненасыщенная талая зона, где процессы окисления шли только под воздействием парообразного водяно-воздушного испарения. Это предположение вполне вероятно, если учесть разницу температур водного потока и мерзлой толщи. В этом случае максимальное окисление будет на уровне грунтового потока. Характер окисления минералов должен быть различным, так как оно проходит в разных средах: при окислении в воздушной среде не должно быть существенного выноса окисных форм молибдена из рудного тела во вмещающие породы, в то время как на уровне грунтового потока такой вынос должен быть максимальным.

График степени окисления руд в зоне окисления месторождения Осеннее (рис. 2) как будто отвечает таким условиям. Поэтому важно было проверить: связано ли максимальное окисление на глубине 15,5 *м* с бывшим уровнем грунтового потока времени полупокровного оледенения.

Долина ручья Осеннего в общем плане имеет торговый характер, частично снивелированный современной аллювиальной деятельностью. Примерно в 1 *км* ниже месторождения по обоим склонам долины наблюдаются эрозионные цокольные террасы высокого уровня, которые по простиранию переходят в аналогичные террасы р. Омчак.

Ю. Н. Карпов изучил отложения на этих террасах и на основании литологического и палинологического анализов отнес их к полупокровным ледниковым средне-верхнечетвертичного времени. Как показало исследование поперечного профиля долины ручья Осеннего, различие в гипсометрических отметках современного водотока и террас высокого уровня составляет для левого склона 7—8 *м*, для правого — 11—12 *м*, среднее — 9,5 *м*.

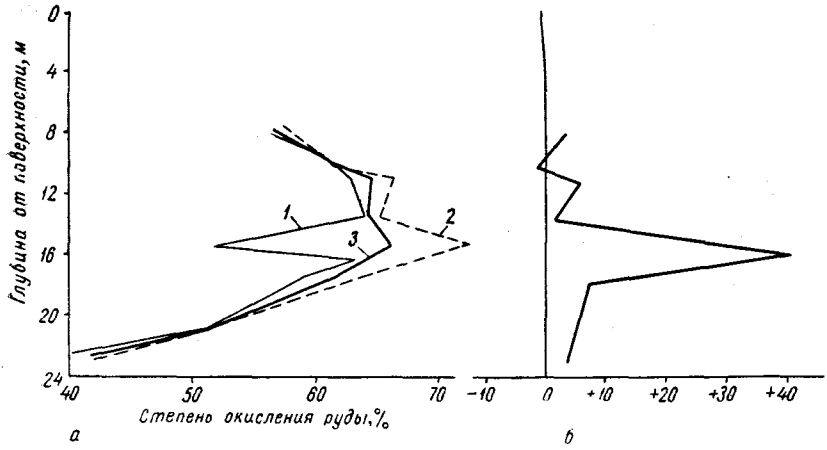



Рис. 3. Относительное содержание молибдена в окисной форме в оруденелых породах: *а* — в рудах; *б* — в «рудном зальбанде» относительно рудного тела на единицу валового содержания молибдена.

*1* — рудное тело; *2* — «рудный зальбанд»; *3* — в целом по оруденелым породам.

По гидрогеологическим сведениям А. М. Славянского, установившийся пьезометрический уровень современных подмерзлотных вод отмечен на месторождении на глубине $24 \pm 0{,}5$ *м*. Следовательно, разница в уровнях между подмерзлотными водами и зоной максимального окисления $(24 \pm 0{,}5) - 15{,}5 = 8{,}5 \pm 0{,}5$ *м*.

Определение уровней во втором случае выполнено с помощью приборов, а в первом — глазомерно, поэтому полученные величины должны рассматриваться как однозначные.

Чтобы проверить различия в характере окисления в зоне максимального изменения и сопредельных участках по профилю, сравним количество окисного молибдена, присутствующего в рудном теле и оруденелых породах лежачего бока, на одну и ту же единицу валового содержания молибдена и пересчитаем полученные данные на процент, взяв за основу содержание окисных форм в рудном теле.

Из рис. 3 видно, что количество окисного молибдена в оруденелых породах лежачего бока превышает аналогичные количества в рудном теле. Однако эти различия в среднем не более 2,5% выше зоны максимального окисления и 6% — ниже ее. Зона максимальных различий в содержании окисных форм молибдена составляет 41% и, что особенно важно, располагается на едином гипсометрическом уровне, а не по вертикали. Таким образом, максимальное окисление молибденитовых руд могло быть вызвано только длительным воздействием грунтового потока в его поверхностной зоне. Следовательно, ни о каком существенном переотложении молибдена из рудного тела в сторону пород лежачего бока говорить не

приходится. Поэтому выяснение причин, обусловивших локализацию и пространственное положение оруденения в породах лежачего бока, следует искать в раскрытии условий образования эндогенной рудной минерализации.

Необходимо отметить, что при длительном окислении молибденовых руд в водной среде вынос молибдена может преобладать над его осаждением на месте. Такие руды создают впечатление как бы менее окисленных, чем руды прилегающих участков в пределах единого вертикального профиля (рис. 3). В этих случаях, имея дело с валовыми, а не с истинными содержаниями молибдена в руде, для правильной оценки качественной стороны окислительного процесса необходимо совместное изучение и вмещающих пород, в сторону которых могла идти миграция молибдена.

## ЛИТЕРАТУРА

Белякова Е. Е. и др. Гидрохимический метод поисков рудных месторождений в аридных и полуаридных областях. Госгеолтехиздат, 1962.

Калабин А. И. Вечная мерзлота и гидрогеология Северо-Востока СССР. Тр. ВНИИ-I, т. XVIII, вып. 20, 1960.

Крейтер В. М. Поиски и разведка месторождений полезных ископаемых. Ч. 2. Госгеолтехиздат, 1961.

Смирнов С. С. Зона окисления сульфидных месторождений. Изд-во АН СССР, 1955.