

После апробации ресурсов по кат. P_1 , запасов по кат. S_2 и предварительного ТЭО кондиций в ГКЗ дальнейшие оценочные и эксплуатационно-разведочные работы со скважинной гидродобычей металлоносных россыпей возможны с привлечением крупных инвестиций, соизмеримых с масштабом предполагаемого месторождения.

© Никифоров Ю.А., 2017

Никифоров Юрий Андреевич // ynicku@rambler.ru

УДК 550.84

Овсянникова Т.М. (ФГБУ «ВИМС»)

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ПОИСКОВ СКРЫТЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Представлен обзор геохимических методов, предназначенных для обнаружения скрытых и глубокозалегающих руд в различных ландшафтных и климатических обстановках (селективная экстракция, последовательное извлечение элементов, геоэлектрохимические методы, биовыщелачивание, газовые методы по углеводородам и нанодробкам металлов, определение изотопного состава и другие перспективные технологии). Ключевые слова: поисковая геохимия, методы частичного извлечения, почвенный газ, нанодробки, изотопные отношения, скрытые месторождения.

Ovsyannikova T.M. (VIMS)

GEOCHEMICAL TECHNIQUES OF FINDING BLIND DEPOSITS

The article provides an overview of geochemical methods aimed at detecting concealed and deeply buried mineral deposits in various landscape and climatic conditions (selective and sequential partial extraction, geoelectrochemical, bio-leaching, soil gas hydrocarbon and metal nanoparticles methods, isotopic and other advanced technologies). Keywords: exploration geochemistry, partial extraction techniques, soil gas hydrocarbon, metal nanofractions, isotopic ratios, blind mineral deposits.

Эффективность прогнозных и поисковых работ на месторождения ТПИ существенно зависит от результатов геохимических исследований. Поэтому востребованы достоверные геохимические технологии, позволяющие находить и локализовать глубокозалегающие погребенные и слабо проявленные руды, находящиеся в сложных геологических и ландшафтно-климатических обстановках. Прекрасные предпосылки для развития и внедрения этих методов созданы предшествующими научно-методическими разработками, совершенствованием поисковых моделей и техническим прогрессом в аналитике.

Основная задача глубинной геохимии заключается в выявлении и интерпретации очень слабых экзоген-

ных геохимических сигналов, обусловленных искомой минерализацией и формирующихся в геологической среде, био- и гидросфере за счет современной восходящей миграции рудных и сопутствующих элементов и соединений (рис. 1). Подходы к решению этой задачи весьма разнообразны, но в тех или иных сочетаниях предусматривают извлечение и исследование отдельных гранулометрических и весовых фракций горных пород и почв, форм нахождения элементов, газов, биомассы и других объектов среды, наиболее чувствительных по отношению к экзогенным компонентам. Как правило, к измерениям предъявляются повышенные требования по прецизионности.

Для обобщения и анализа методики удобно представить в виде нескольких условных групп.

Методы частичного извлечения элементов используют на разных стадиях геохимических работ по вторичным наложенным ореолам рассеяния. В эту группу могут быть включены селективные и неселективные методики выщелачивания, геоэлектрохимические и другие методы, предназначенные для преимущественного извлечения и количественного анализа подвижных форм, в которых выше доля экзогенных элементов, мигрирующих в основном в водных растворах.

При выщелачивании, чем более слабое воздействие оказывается на материал литогеохимической пробы, тем больше эффективность метода по отношению к экзогенной составляющей, доля которой максимальна в водорастворимой фазе. В этом смысле оправдан выбор деионизированной воды и других очень слабых растворов, селективно извлекающих водорастворимые и непрочные связанные адсорбированные формы, несмотря на значительные природные вариации и низкую аналитическую воспроизводимость результатов. Неразбавленные неорганические кислоты и их смеси растворяют большинство вторичных минералов и частично более устойчивую минеральную матрицу, т.е. мало избирательны по отношению к экзогенным компонентам. Все другие процедуры частичного извлечения являются промежуточными (рис. 2).

Экстракция водой практикуется повсеместно, но схемы обработки проб могут отличаться. Как правило, небольшую навеску тонкой фракции пробы из почвенного горизонта В обрабатывают деионизированной или дистиллированной водой. В «Activation Laboratories Ltd» (Канада) предложена следующая процедура: 0,75 г пробы (фракция -60 меш) обрабатывают водой при 30 °С в течение 1 часа (Cold Water Leach) или при 60 °С в течение 2 часов (Hot Water Leach), полученные после центрифугирования растворы анализируют на масс-спектрометре Perkin Elmer ELAN 6000/6100/9000.

Обработка дистиллированной водой использована в методе ионно-солевого комплекса (ИСК), разработанном в ВИРГ-Рудгеофизика для изучения соответствующих форм рудных элементов в поровых растворах коренных пород. Усовершенствованная модификация ИСК адаптирована к опробованию рыхлых отложений и почв и предусматривает выдержку тонкой фракции пробы в бидистилляте в течение 5–10 су-

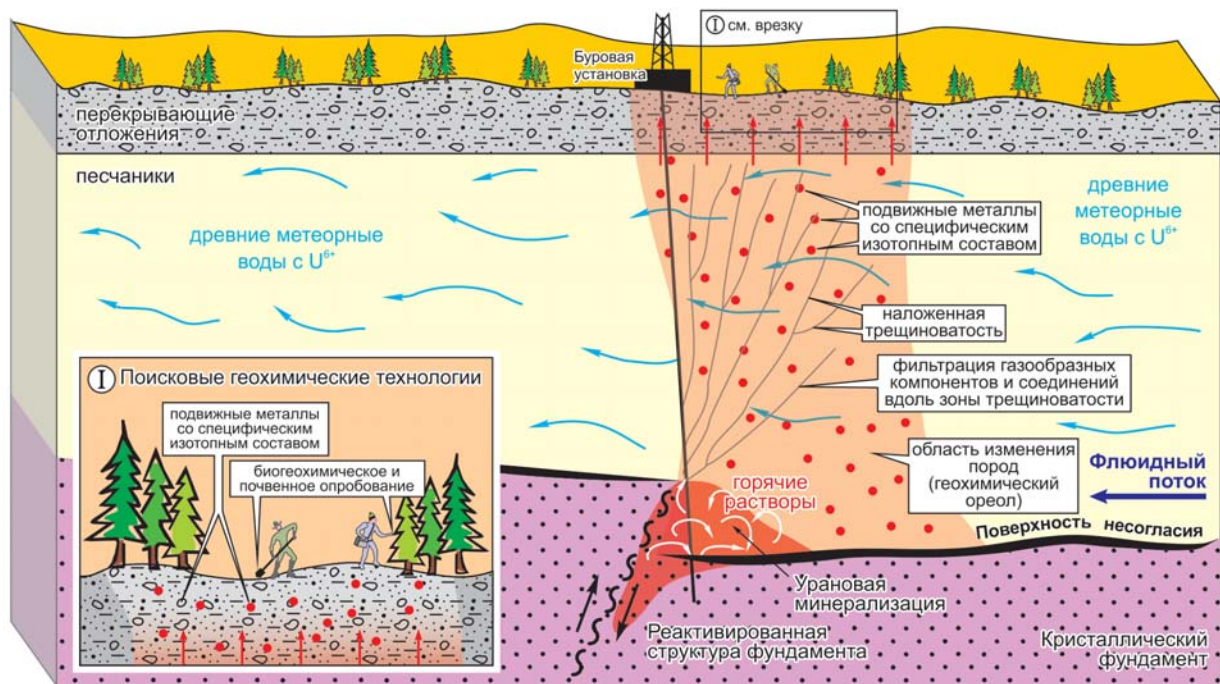


Рис. 1. Модель формирования геохимических ореолов над глубокозалегающим урановым месторождением типа несогласия, Lahusen L. et al., 2016.

ток с последующим анализом ICP-MS [2]. Метод ИСК использован при поисковых и поисково-разведочных работах на уран по коренным породам, а также по рыхлым отложениям на урановых месторождениях разных генетических типов на глубинах 200–450 м (Виноградова И.В. и др., 2013).

В методе по нанодробкам элементов (Олейникова Г.А., Панова Е.Г., 2011) при обработке водой из почв выделяют коллоидно-солевые формы (фракцию <1 мкм), анализируя их методом ICP-MS на комплекс элементов. Результаты могут иметь преимущества по контрастности.

Обработка проб деионизированной водой с ионно-хроматографическим анализом и окончанием ICP-MS применяется при определении сверхследовых содержаний галогенов (F, Cl, Br, I). Процедура разработана компанией «ALS Chemex» (Австралия) в 2016 г. для анализа проб почв, осадков и растительности.

Перспективы комплексной геохимии галогенов обусловлены высокой миграционной способностью этих элементов в эндогенных и экзогенных процессах, подтверждаемой на практике. Ореолы йода установлены более чем на 100 эндоген-

ных типах рудных месторождений; определение йодид-иона в водных вытяжках успешно апробировано при опытных работах на медно-порфировых и хромитовых месторождениях на глубинах до 100 м (Дьяконов В.В. и др., 2013). Принципиальные возможности йодометрии продемонстрированы на медно-колчеданном месторождении, где залежи на глубине ~700 м, перекрытые слабопроницаемыми породами, фиксировались геохимическими аномалиями подвижного йода (Головин А.А. и др., 2013).

Наиболее широко для решения разнообразных задач в поисковой и экологической геохимии использу-

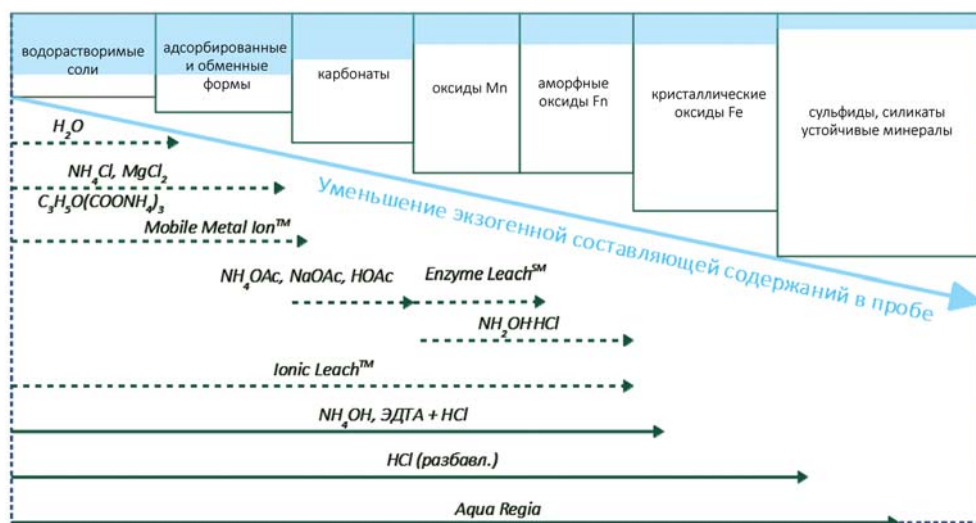


Рис. 2. Процедуры частичного выщелачивания и извлекаемые формы нахождения металлов (по материалам www.actlabs.com, www.alsglobal.com, Cameron E.M. et al., 2004, Cohen D.R. et al., 2007 и др.).

ются селективные методики с выщелачиванием ацетатами аммония и натрия, гидроксиламином и пирофосфатом натрия. Практикуются выщелачивание растворами NaOH, NH₄Cl, MgCl₂, HOAc, Na₂CO₃, C₃H₅O(COONH₄)₃, цианидом и другими реагентами. Некоторые методики адаптированы для анализа рудных элементов, избирательно выделяемых в виде устойчивых химических комплексов. Процедуры отличаются предварительной подготовкой проб, составом и концентрацией реагентов, pH, температурой, временем воздействия на пробу и другими условиями.

Ацетат натрия (pH=5, pH=7) необходим для извлечения обменных катионов, адсорбированных на глинистых частицах или соосажденных в виде карбонатов. Для растворения карбонатов традиционно применяются растворы ацетата аммония (pH ~5 или 7).

Обработкой гидроксиламином в раствор переводят аморфные и кристаллические оксиды железа и марганца в тех или иных пропорциях. Температура и pH растворов наиболее сильно влияют на извлечение Mn [6]. В «ALS Chemex» процедура предусмотрена в двух вариантах: 1 г почвы (фракция <0,18 мм) обрабатывают 0,1M NH₂OH·HCl в 0,01M HNO₃ комнатной температуры или 0,25M NH₂OH·HCl в 0,25M HCl при 60 °C (анализ на 51 элемент методом ICP-MS).

Выщелачивание пирофосфатом натрия предназначено для извлечения элементоорганических соединений, образованных фульво- и гуминовыми кислотами. Опробование проводят по верхнему почвенному слою (A₁), процедуры могут незначительно различаться. В высокочувствительном мультикомпонентном методе 1 г измельченной пробы обрабатывают 0,1M Na₄P₂O₇ (pH=7) комнатной температуры с последующими измерениями ICP-MS (www.actlabs.com).

В методе по металлоорганическим формам (МПФ) экстракция проводится водным 0,06M раствором Na₄P₂O₇ комнатной температуры с выдержкой 3–4 часа; исследуют пробы из горизонта A₁ (фракция <1 мм), определяя содержание элементов-индикаторов и органического углерода для оценки коэффициента извлечения. Эффективность МПФ подтверждена для скрытых медно-никелевых и оловянных месторождений, полиметаллических и колчеданно-полиметаллических руд на глубинах до 350 м, а также золотой жильной минерализации на глубине до 600 м (Алексеев С.Г. и др., 2008, Abramson G., Goldberg I., 2013 и др.).

В конце XX века в Канаде и Австралии было предложено несколько новых методов селективной экстракции, эффективных для выявления глубокозалегающих руд.

Метод подвижных ионов металлов (Mobile Metal Ion™) изобретен в Австралии и основан на разложении водорастворимых и адсорбированных почвенных форм под действием слабых растворов реагентов с извлечением целевых групп рудных и ассоциированных металлов в виде устойчивых химических комплексов (Mann A.W. et al., 1998, Mann A.W., 2010). Исследования проводятся лабораторными центрами «ALS Chemex» и «SGS Minerals» (имеют представительства

в России). В Mobile Metal Ion™ (MMI) входит несколько типов селективных реагентов, состав которых не раскрывается, и соответствующие аналитические процедуры, из которых чаще всего применяют мультиэлементную экстракцию (MMI-M). Таким способом разработчики учли проблему отсутствия универсального (подходящего для любых элементов и обстановок) селективного раствора. Степень извлечения элементов в MMI несколько выше, чем у энзимного выщелачивания, по крайней мере, в процедуре MMI-A (Zn, Cu, Pb, Cd), что, по-видимому, объясняется частичным растворением доли вторично образованных минералов [4, 6, 10, 11]. Измерения на уровнях ~0,1 ppb выполняют методом ICP-MS. Mobile Metal Ion™ используется при поисках драгметаллов, U, Cu, Co, Ni, Pb, Zn и др., в основном на стадии локализации объектов для последующего бурения (www.sgs.com). Преимуществами метода считают более контрастные, ограниченные, и, как правило, не смещенные, повторяемые во времени аномалии, меньшее количество ложных сигналов и меньшую стоимость работ; среди недостатков отмечают корреляцию с содержаниями Mn и Fe, образование краевых аномалий вида «кроличьи уши», зависимость от влажности [8, 10, 15 и др.].

Энзимное выщелачивание (EnzymeLeach™) предложено компанией «Activation Laboratories Ltd» в 1993 г. (сначала — для поисков углеводородного сырья) и предусматривает обработку почвенных проб (горизонт В, фракция -60 меш) раствором глюкооксидазы с селективным извлечением смешанных оксидов металлов (преимущественно MnO₂), сорбированных на поверхности глинистых частиц. Мультиэлементный анализ на очень низких уровнях концентраций выполняют методом ICP-MS. Метод успешно применяется при поисках нефти, газа, углей, на Au, Ag, Cu, U, Ti-V и другое оруденение на глубинах до 800 м и более (углеводороды) [3–5, 7, 9, 11]. В последней модификации Enzyme Leach™ IV максимально упрощена предварительная пробоподготовка (без сушки и просеивания с корректировкой результатов на влажность).

Той же компанией, в сотрудничестве с Организацией горно-геологических исследований Канады (CAMIRO), разработан метод биовыщелачивания (BioLeach), нацеленный на обнаружение глубокозалегающих сульфидных руд и связанных с ними благородных металлов. Опробование проводится по почвенному горизонту В, состав выщелачивающего раствора не раскрывается. Предел определения метода примерно на порядок меньше, чем для энзимного выщелачивания. Эффективность BioLeach (контрастные аномалии Ag, Cu, Br, I, Se, W, Tl, As) подтверждена на порфировом Cu-Au объекте, перекрытом 30 м базальтов и 70 м флювиогляциальных пород и не проявленном другими геохимическими признаками (T. Bissig et al., 2013).

Селективные методы экстракции слабыми растворами (EnzymeLeach™, Mobile Metal Ion™, BioLeach и др.) во многих случаях эффективнее традиционной

геохимии, особенно на глубокозалегающих объектах [3–9, 11 и др.]. Методики постоянно совершенствуются для решения имеющихся и потенциальных проблем. Показатели стабильности, сопоставимости и воспроизводимости аналитических результатов улучшаются при введении изотопных трассеров, измерении специальных стандартных образцов и дубликатов проб. Пределы определения понижают доработкой измерительной части методик. Краевые аномалии «кроличьи уши» (Cl, Br, I, V, As, Se, Mo, Sb, Te, W, Re, Au, Hg, Th, U), типичные для сульфидных залежей, интерпретируют на основе поисковых моделей в комплексе с другими геохимическими и геофизическими признаками. Большое внимание уделяется подготовке проб, часто предпочитают анализ исходного материала с определением его влажности.

Ионное выщелачивание (Ionic Leach™) — новая разработка «ALS Chemex», рекомендованная для поисков скрытой минерализации. Селективная экстракция (из верхнего слоя почвы) производится смесью цианида натрия и хелатирующих веществ (хлорида аммония, лимонной кислоты и ЭДТА) в щелочном буфере (рН=8,5). В процессе выщелачивания преимущественно извлекаются ионы металлов, ассоциированные с карбонатами и, в меньшей степени, с аморфными оксидами и гидроксидами Mn и Fe. Присутствие ЭДТА и цианида обуславливает перевод металлов (особенно Au и Ag) в сильные комплексы, предотвращая обратную сорбцию. Сушка и просеивание материала не требуются. Метод может быть использован для анализа растительных проб.

Принципиально новый термомагнитный геохимический метод (ТМГМ) предусматривает анализ гидроксидов железа и марганца, выделяемых после предварительного магнетизирующего обжига (при температуре 800 °С) миллиметровой почвенной фракции. Метод обычно критикуется за изъёмы пробоподготовки (потерю легколетучих элементов, термодиффузию), недостаточную селективность и трудоемкость. Модификация ТМГМ с отбором зерен <0,074 мм, обработкой пульпы эмульсией ФМЖ и получением концентрата на высокоградиентном сепараторе позволяет устранить эти недостатки (Фертиков А.И. и др., 2015). ТМГМ используется при поисках полиметаллических, медно-колчеданных и других типов руд на глубинах до 400 м, положительные результаты получены при разномасштабных работах на вольфрамовое и оловянное оруденения в сложных ландшафтно-геологических условиях, а также при поисках жильного золота на глубине более 600 м (Алексеев С.Г. и др., 2008).

Локальные геологические, ландшафтные и климатические условия значительно влияют на проявленность и характеристики наложенных ореолов, то есть в конкретных условиях будут эффективны те или другие методы и процедуры селективной экстракции. Cohen D.R. и др. (2007) отметили ограниченные успехи отдельных методик в районах с аридным климатом, однако позднее опубликованы новые результаты. При региональных геохимических работах на урановое

оруденение песчаникового типа, золото и основные металлы в аридных и полуаридных пустынных районах Китая с развитием песчаных покровов наиболее эффективной была селективная экстракция из фракции <0,125 мм глинистого горизонта (Wang X. et al., 2015). Таким образом, обнаружено 210 рудных тел в золоторудном районе Jinwozi. Над медно-никелевым месторождением на глубине ~400 м, не проявленном по валовым содержаниям, установлены аномалии подвижных форм металлов в гранулометрической фракции <0,074 мм. Селективное выщелачивание с отделением оксидов Fe и Mn из тонкой фракции позволило локализовать скрытые залежи на эпitherмальном месторождении Yueyang Bitian (Ag-Au-U), перекрытом вулканогенными породами и латеритами.

На примере Рудного Алтая показано, что баланс вещества между почвенными гранулометрическими фракциями и формами нахождения значительно варьирует: в сверхтонкой фракции (<5 мкм) накапливаются Cu, Pb, Zn и многие другие элементы, в более крупных зернах — Mn, Nb и др.; подвижный Pb преимущественно заключен в органоминеральной форме и оксидах, Zn — в карбонатной и ионообменной формах, Cu — в органоминеральной форме (Головин А.А. и др., 2013). При изучении золотой минерализации в Австралии в почвах определена ассоциация Co, Ba, Ni с оксидами марганца, а PЗЭ, Cu, Pb и Zn с аморфными оксидами железа [10].

Из этих данных можно сделать вывод о преимуществе более информативного последовательного извлечения отдельных минеральных форм с количественным определением максимального числа химических элементов и расчетом суммарных показателей. Такие методики результативны как на региональной стадии, так и при детальном поисках (Wang X., 2003, Wang X. et al., 2011, 2015 и др.).

Метод селективного выщелачивания подвижных форм металлов (MOMEО) использован при региональной съемке в Китае. Для анализа (на Au, Ag, Cu, Pb, Zn) брали фракцию <0,1 мм почвенных проб (горизонт В) и последовательно извлекали водорастворимую часть (деионизированной водой), адсорбированные и обменные (5 % $C_3H_5O(COONH_4)_3$), элементоорганические (0,1М NaOH + 0,1М $Na_4P_2O_7 \cdot H_2O$) и адсорбированные на оксидах железа и марганца формы (0,3М $C_3H_5O(COONH_4)_3$ + 0,1М $NH_2OH \cdot HCl$) (Wang X., 2003).

Подобную схему применяли при региональных работах на урановое оруденение песчаникового типа (таблица); было установлено, что в почвах уран преимущественно находится в сорбированном виде (Wang X. et al., 2011).

На скрытых золоторудных объектах в Австралии последовательное выщелачивание проводили ацетатом аммония (карбонаты и адсорбированные формы), 0,1М гидроксиламином (оксиды Mn) и 0,25М гидроксиламином («аморфные» оксиды Fe). Для большинства достоверно определенных элементов (Ca, Fe, Mn, Ba, Be, Cd, Ce, Co, Cu, U, Ni, Th, Zn) отмечена близость суммарных содержаний при се-

Формы нахождения элементов и селективные процедуры, используемые для их последовательного извлечения и анализа (Wang X. et al., 2011)

Формы нахождения металлов (обозначение)	Реагент
Извлекаемая водой	10 г пробы почвы + 100 мл H ₂ O (деионизированной), 1 кратное встряхивание и выдержка в течение ночи, фильтрование (0,45 Millipore), + 1 мл HNO ₃ для анализа
Адсорбированные и обменные	Остаток + 100 мл 5% C ₃ H ₅ O(COONH ₄) ₃ , далее аналогично
Карбонатная	Остаток + 100 мл 4М раствор ледяной уксусной кислоты, далее аналогично
Адсорбированные на оксидах железа и марганца	Остаток + 100 мл (0,3М C ₃ H ₅ O(COONH ₄) ₃ + 0,1М NH ₂ ОН·HCl), pH=7, далее аналогично

ллективной экстракции и содержаний при выщелачивании 4М HCl [10].

Этими и другими исследованиями доказана эффективность неселективных методов обработки неорганическими кислотами. Многочисленные процедуры различаются составом и отношениями реагентов в смесях, концентрацией и температурой растворов, предварительной подготовкой проб (разделением на фракции) и др.

Метод анализа сверхтонкой фракции (МАСФ) (ФГУП «ВСЕГЕИ») предусматривает отбор и мультиэлементный прецизионный анализ фракции <10 мкм, несущей основную долю адсорбированных и водорастворимых форм. В настоящее время МАСФ применяется при прогнозно-поисковых работах на закрытых и полужакрытых территориях с перекрывающимися рыхлыми отложениями большой мощности, в сложных обстановках, в том числе в районах с развитием солифлюкционных отложений, заболоченностью и вечной мерзлотой (С.В. Соколов и др., 2013, 2015).

Подобная схема с разложением царской водкой почвенной фракции <2 мкм использована при опытно-методических работах на урановом месторождении Cigar Lake (G. Drever et al., 2010) и объекте Talbot (Cu–Zn) в Манитобе (Leslie K. et al., 2013). В первом случае методику дополнили стадией промывки проб дистиллированной водой (4:1), для диспергирования глинистых частиц из проб горизонтов A₂ и С применяли ПАВ.

Процедура Weak Acid Leach™ («ALS Chemex») предполагает выщелачивание смесью HNO₃ и HCl (1:1) при комнатной температуре и определение следовых элементов и изотопного состава свинца, для анализа бедную глинистую фракцию почвы.

На глубокозалегающих урановых месторождениях типа несогласия в Австралии и Канаде (Jabiluka, McArthur River, Cigar Lake и др.) успешно апробирован способ с обработкой проб керна 2 % HNO₃ (WAL). К навеске ~0,5 г измельченной пробы добавляли 5 мл раствора (с трассером ¹¹⁵In) и 2 часа выдерживали в ультразвуковой ванне, после центрифугирования выполняли мультиэлементный анализ раствора методом

ICP-MS с определением изотопов Pb и U. Аномалии состава свинца в азотнокислых вытяжках фиксировали оруделение на расстоянии до 1100 м (Holk G.J. et al., 2003).

Ионно-сорбционный метод (ФГУП «ЦНИГРИ») с обработкой 5 % HNO₃ фракции <0,25 мм почвенных проб из горизонта A₁ используется для поисков скрытых сульфидных, в частности, полиметаллических руд. Измерения содержаний 63 аналитов выполняют методом ICP-MS на уровне до 1·10⁻⁵ мг/л. Среди преимуществ методики авторы отмечают простоту пробоотбора, исключение неконтролируемых потерь легколетучих элементов и более низкую стоимость анализа (по сравнению с традиционным способом).

Выщелачивание 1М HNO₃ всей массы пробы признано оптимальным при региональных съемках по почвам и донным осадкам Рудного Алтая (Головин А.А. и др., 2013).

На вулканогенно-колчеданном месторождении в Британской Колумбии успешно применена методика обработки рыхлых отложений 2,5М HCl (1:20) при выдержке 2 ч в комнатных условиях с последующим прецизионным определением изотопов Pb (Rukhlov A.S., Ferbey T., 2015). Принципиальное значение для обнаружения геохимического сигнала имели технические характеристики используемого масс-спектрометра.

Обработка проб 2 % HCl была результативнее последовательного селективного извлечения деионизированной водой, NH₄Cl и HOAc при поисках полиметаллических руд [16].

Выщелачивание разбавленной соляной кислотой предусматривает *изотопно-почвенный метод (ИПМ)* (ФГБУ «ВИМС»), разработанный для поисков глубокозалегающих радиоактивных руд по изотопным показателям (²¹⁰Po/²¹⁰Pb, ²¹⁰Po/²¹⁰Pb). В модифицированный комплекс ИПМ также входит определение изотопного состава урана в карбонатных вытяжках. Опробование может выполняться по тонкодисперсной почвенной фракции (горизонт В), рыхлых отложений, а также измельченным пробам керна; измерения выполняют спектрометрическими методами. ИПМ эффективен для разных типов руд, в различных ландшафтных и климатических обстановках, в благоприятных условиях его глубинность превышает 600 м (Бахур А.Е. и др., 2011, 2015).

Электрохимические способы извлечения металлов стали основой соответствующих геоэлектрохимических методов (in situ и лабораторных), приоритет в этой области принадлежит отечественным специалистам (Ю.С. Рысс, И.С. Гольдберг, Н.А. Ворошилов и др.). К этой группе методов можно отнести *метод частичного извлечения металлов (ЧИМ)* и его модификации, эффективные на глубинах до 400 м (Hoover D.V. et al., 1997, Fabris A. et al. 2007, Алексеев С.Г. и др., 2008 и др.). Чаще всего метод применяют при поисках золота и цветных металлов, в т. ч. для заверки участков под бурение. Среди его преимуществ отмечают апикальный тип аномалий, интенсивность которых пропорциональна содержанию рудных металлов. Стати-

ческим аналогом метода ЧИМ является *метод диффузионного извлечения (МДИ)* в полевом и лабораторном вариантах. В *методе ионно-парообразных форм (ИПФ)* для интенсификации диффузии использовано охлаждение элементоприемников.

Ионно-потенциометрический метод (ФГУП «ЦНИГРИ») основан на изучении состава водорастворимых компонентов и предусматривает почвенное опробование (фракция 0,25 мм) с помощью ионоселективных (измерение pH, Eh) и избирательных (концентрации NH_4^+ , K^+ , Na^+ , Cl^- , Br^- , I^- , SO_4^{2-} , Ca^{2+} , CO_3^{2-} , F^- , NO_3^- и др.) электродов. Метод апробирован на основные типы месторождений золота в разных ландшафтах, но наиболее эффективен на скрытое золотое оруденение в равнинных районах с погребенными корами выветривания, его подтвержденная глубинность — 350 м (Миляев С.А., Чекваидзе В.Б., 2013). Для открытых горно-складчатых районов результаты необходимо комплексировать.

Атмохимические (газовые) методы востребованы при поисках глубокозалегающих руд по объективным причинам. Исследуют геохимические и изотопно-геохимические ореолы газообразных, летучих и сопутствующих компонентов, выделяемых в процессах образования руд и их последующих изменений, а также общей дегазации Земли. Радоновый и гелиевый методы традиционно используют при поисках радиоактивных руд и для трассировки зон с повышенной проницаемостью. Газотурбную съемку применяют в основном для поисков золотосульфидной минерализации, глубинность метода достигает 800 м [1].

С конца XX в. началось активное внедрение прецизионных газовых методов с определением широкого спектра углеводородов и других органических и неорганических компонентов геогаза (Malmqvist L. et al., 1999, Cameron E.M. et al., 2004, Sutherland D., 2007, Wang X., 2008, Gao Y. et al., 2011 и др.).

В Канаде с 1996 г. применяется *метод по углеводородам в почвенном газе (SGH)*, позволяющий обнаруживать погребенные объекты по аномальным концентрациям и соотношениям разных фракций углеводородов в почвенных пробах. В настоящее время компанией «Activation Laboratories» предлагается процедура с десорбированием и анализом относительно тяжелых фракций алканов $\text{C}_5\text{—C}_{17}$. В общем случае опробование может осуществляться по почвам, горным породам, керну, торфу, растительности, природным водам, донным отложениям и снегу. Обычно отбирают пробы из почвенного горизонта В. Для интерпретации данных используют как профили отдельных углеводородных компонентов, так и их сочетания. В последнее время практикуется построение планов и 3D-карт результатов SGH с разбивкой полученных данных на классы (www.actlabs.com).

Геохимия SGH используется для поисков и локализации месторождений нефти, газа, углей, Au, Ni, Cu, U, вулканогенных колчеданных и вулканогенно-осадочных руд, полиметаллов, РЗЭ, кимберлитовых трубок, элементов платиновой группы (Sutherland D.,

2007, 2010 и др.). Глубинность метода — до 700 м и более. В большинстве случаев ореолы углеводородов достаточно четко локализируют погребенные руды, не образуя смещенных аномалий, среди других преимуществ SGH — универсальность (применяется на разные типы сырья и месторождений, в различных ландшафтных и климатических условиях), относительно невысокая стоимость работ (в том числе за счет небольшого объема проб), возможность опробования по различным компонентам практически круглогодично.

Метод OSG (Organo-sulphur geochemistry) предполагает селективную экстракцию углеводородов фракций $\text{C}_7\text{—C}_{18}$ с шадящей процедурой десорбции (предел определения метода на порядок ниже, чем в SGH). Метод успешно применяется для поисков вулканогенных колчеданных руд и основных металлов, успешно опробован на рудопроявлении жильного золота, где предшествующие геохимические работы не дали убедительных результатов [13]. *Опробование по легким фракциям углеводородов ($\text{C}_1\text{—C}_3$)* чаще всего проводится при поисках месторождений нефти и газа. Методика с определением концентраций $\text{C}_1\text{—C}_6$ в породах и подземных водах внедрена в ВНИИГеосистем (пределы определения выше, чем для SGH).

Метод по отношениям изотопов углерода и азота предложен изотопной лабораторией «QFIR» университета Queen's (Канада) и опробован при поисках месторождений урана, золота, меди и вулканогенных месторождений сульфидных руд [9, 15]. Метод основан на существенном отличии изотопного состава углерода и азота, образующихся вблизи рудного тела в процессах жизнедеятельности бактерий и мигрирующих к земной поверхности. Геохимическими признаками оруденения служат аномальные ореолы отношений $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ и $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ (избыток ^{13}C и недостаток ^{15}N), достаточно часто сопровождаемые аномалиями подвижных форм металлов, например, урана. Подтвержденная глубинность метода — 400 м.

На рубеже XX—XXI вв. при решении поисковых и экологических задач стали изучать нано-механические ореолы рассеяния металлов. В газах, почвах и горных породах над погребенными Cu-Ni, Au и Cu-Au-Ag рудами были обнаружены частицы размером 10–200 нм (основная часть — $n \cdot 10$ нм), представленные металлами Cu, Cu-Fe, Cu-Fe-Mn, Cu-Ag, Cu-Cr, Cu-Ni, Au, Cu-Au, Cu-Fe, Cu-Ti и их соединениями с Si, Al, Ca, O, P, а также скопления частиц [20]. Состав и правильная кристаллическая структура указывают на рудное происхождение наночастиц, транспортируемых геогазом. В результате этих исследований доработаны поисковые модели и усовершенствованы геохимические методики (Wang X., 2003, Gao Y. et al., 2011, Wang X. et al., 2015, Mingqi W. et al. 2015, Wei W. et al., 2017 и др.).

Вариант *метода MSG (Metals in soil gas)* (с жидкими коллекторами и измерениями ICP-MS, в том числе с определением изотопов свинца) применяется при поисках скрытых и глубокозалегающих месторождений

As, Ni и других металлов в разных климатических обстановках (от полуаридного до влажного климата) (Wang M. et al., 2007, Yang X. et al., 2014). Процедура включает принудительный отбор проб почвенного газа (3 л, глубина 30–40 см) с фильтрацией через слой силикагеля и фильтр Millipore в коллектор (разбавленная HNO_3) и анализ методом ICP-MS (40 элементов) (Wang M. et al., 2007).

Метод по нанодробкам металлов в геогазе (NAMEG) использован на стадии региональных геохимических исследований в Китае (Wang X., 2003). Экспрессная процедура включала отбор 10 л почвенного газа через пенный абсорбент и измерения нейтронно-активационным методом (25 элементов).

Прецизионные исследования изотопного состава свинца в геогазе позволяют разграничить рудные и нерудные зоны на месторождениях меди (Wei W. et al., 2017).

Распространены **биогеохимические и гидрогеохимические методы**, в том числе вследствие относительной простоты пробоотбора. Среди них наиболее перспективны мультиэлементные прецизионные технологии, в том числе с определением фракций углеводов, галогенов, изотопного состава, характеристик биомассы [9, 15, 17, 18 и др.]. К ним относится *микробиологическое опробование (MET)*, включающее отбор проб из верхнего почвенного горизонта, извлечение живых бактерий и выдержку в питающей среде со специфической меткой. В зависимости от цвета метки определяют количество (0–100 %) поглощенного бактериями кислорода и соответствующую микробиологическую активность, связанную с углеводородами C_1 – C_5 . Глубинность метода — более 400 м [9].

Выводы:

Газовые методы, методики с частичным извлечением элементов и биоматериала, определением изотопного состава доказали свою эффективность при поисках скрытых месторождений в различных геологических, ландшафтных и климатических условиях. Геохимические технологии должны подбираться для конкретных поисковых объектов и обстановок, для чего необходимо проведение опытно-методических работ и, возможно, создание базы данных (библиотеки) эталонных объектов с набором новых геохимических характеристик.

Использование последовательных схем извлечения элементов с определением их содержаний на каждой стадии мультиэлементными спектрометрическими методами с индуктивно-связанной плазмой в комплексе с изучением углеводов наиболее информативно. Дополнительные сведения об источнике геохимического сигнала предоставляют изотопные и радиоизотопные исследования, обычно несущественно увеличивающие общие затраты. Возможности и перспективы всех рассмотренных методов определяются технико-технологическим и метрологическим обеспечением, используемыми алгоритмами обработки и интерпретации данных, квалификацией персонала.

ЛИТЕРАТУРА

1. Коробейников, А.Ф. Прогнозирование и поиски месторождений полезных ископаемых / А.Ф. Коробейников / Учебник для вузов. Издание второе, исправленное и дополненное / Изд-во Томского политехнического университета, 2009.
2. Отчет о результатах работ по объекту «геохимическое опробование по способу ИСК на Кулариктинской площади», ФГУП «УРАН-ГЕО», ФГУНПП «Геологоразведка» — СПб., 2015. — 104 с.
3. An Enzyme Leach B-Horizon Soil Geochemical Profile Over the Pipestone Ti-V Deposit (South, Disseminated and North Contact Zones), Pipestone Lake, Manitoba (NTS 631/5 and 631/12) / Open File Report OF99-10 / Manitoba Industry, Trade and Mines Geological Services, Winnipeg, 2000.
4. Cameron, E.M. Finding deeply buried deposits using geochemistry / E.M. Cameron, S.M. Hamilton, M.I. Leybourne et al. // Geochem. Explor. Environ. Anal., 2004. — 4. — P. 7–32 / <http://jpkc.cugb.edu.cn>.
5. Clark, J.R. Innovative Enzyme Leach Provides Cost-Effective Overburden/Bedrock Penetration / J.R. Clark, J.R. Yeager, P. Rogers, E.L. Hoffman // Proceedings of Exploration 97: Fourth Decennial International Conference on Mineral Exploration, 1997. — P. 371–374.
6. Cohen, D.R. Major Advances in Exploration Geochemistry, 1998–2007 / D.R. Cohen, D.L. Kelley, R. Anand, W.B. Coker // Proceedings of Exploration 07: Fifth Decennial International Conference on Mineral Exploration, 2007. — P. 3–18.
7. Cook, S.J. A Comparative Assessment of Soil Geochemical Methods for Detecting Buried Mineral Deposits — 3Ts Au-Ag Prospect, Central British Columbia / S.J. Cook, C.E. Dunn / Final Report on Results of the Cordilleran Geochemistry Project, 2006 / www.geosciencebc.com.
8. Fabris, A.J. Soil geochemistry as an exploration tool in areas of thick transported cover, Curnamona Province / A.J. Fabris, J.L. Keeling, R.W. Fidler / <https://www.researchgate.net/publication/260286474>.
9. Geosphere-Biosphere Orientation Study over the Cigar West Unconformity Uranium Deposit in the Athabasca Basin of Northern Saskatchewan. Final Report / G. Drever et al. / «Uranium Minerals Inc.», 2010.
10. Gray, D.J. Extraction techniques in exploration for buried mineralization, Curara Well, Western Australia / D.J. Gray / <http://www.crclme.org.au>.
11. Hamilton, S.M. Major Advances in Soil Geochemical Exploration Methods for Areas of Thick Glacial Drift Cover / S.M. Hamilton / www.dmecc.ca.
12. Heberlein, D.R. The use of organic media in the geochemical detection of blind porphyry Cu-Au mineralization at the Woodjam Project, British Columbia, Canada / Abstracts / D.R. Heberlein, C.E. Dunn., B. Macfarlane // 26th International Applied Geochemistry Symposium, 17–21 November 2013, New Zealand.
13. Horsefly motherlode gold project (Stope Baby Mineral Claims) Organo-Sulphur Geochemical Survey (OSG) Claim Worked SB South 521461 / <http://aris.empr.gov.bc.ca/ArisReports/34516.PDF>.
14. Kyser, K. Novel geochemical techniques integrated in exploration for uranium deposits at depth / K. Kyser // International Symposium on Uranium Raw Material for the Nuclear Fuel Cycle: Exploration, Mining, Production, Supply and Demand, Economics and Environmental Issues (URAM-2014) // Book of Abstracts, Vienna, 2014.
15. Leslie, K. Biogeochemical indicators of buried mineralization under cover, Talbot VMS Cu–Zn prospect, Manitoba / K. Leslie, P.W.G. Van Geffen., B. MacFarlane // Applied Geochemistry, 2013. — 37. — P. 190–202.
16. Mingqi, W. Pilot study of partial extraction geochemistry for base metal exploration in a thick loess-covered region / W. Mingqi, W. He, L. Yan et al. // J. of Geochemical Exploration 148 (2015). — P. 231–240.
17. Polito, P. Application of sulphur isotopes to discriminate Cu–Zn VHMS mineralization from barren Fe sulphide mineralization in the greenschist to granulite facies Flin Flon–Snow Lake–Hargrave River region, Manitoba, Canada / P. Polito., K. Kyser, D. Lawie et al. / <http://geea.geoscienceworld.org/content/7/2/129>.
18. Wakelin, S. Assessing microbiological surface expression over an overburden-covered VMS deposit / S. Wakelin, R.R. Anand., C. Macfarlane et al. // Journal of Geochemical Exploration. — V. 112. — 2012. — P. 262–271.
19. Wang, X. Deep-penetrating geochemistry for sandstone-type uranium deposits in the Turpan–Hami basin, north-western China / X. Wang, S. Xu, B. Zhang, S. Zhao / Applied Geochemistry, 26 (2011). — P. 2238–2246.
20. <https://www.appliedgeochemists.org/index.php/regional-councillor-reports/china>.

© Овсянникова Т.М., 2017

Овсянникова Татьяна Михайловна // lab@u238.ru