

— состав гранита Сукари обуславливает его тектоническое строение. С различными фазами гранита Сукари связаны разрывные нарушения разной ориентировки;

— оруденение занимает апикальную часть гранитов, где интенсивно проявлена трещиноватость горных пород;

— в гранитах проявлены системы прототектонических пологих трещин, подновленных надвигами, которые вмещают стержневые золото-кварцевые жилы;

— масштаб и экономические параметры месторождений определяются размерами и особенностями тектонического строения позднеорогенных гранитоидных массивов;

— золото-кварцевые и золото-сульфидно-кварцевые рудные залежи связаны с наиболее нарушенными тектоническими участками с повышенной проницаемостью гранитов;

— оперяющие зоны трещиноватости гранитов образуют структурную «решетку», в которой локализованы маломощные золото-кварцевые жилы, прожилки и околорудные метасоматиты.

Оруденение золота на месторождении Сукари тесно связано с минерализацией сульфидов и относится к золото-кварц-сульфидной формации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Некрасов, Е.М. Особенности геологии и структуры крупнейших золоторудных месторождений эндогенного класса / Е.М. Некрасов, Л.А. Дорожкина, Н.В. Дудкин. — М.: Астрей-центр, 2015. — 192 с.
2. Шарафелдин, Х.Э. Позднеорогенные месторождения золота Египта / Х.Э. Шарафелдин // Горные науки и технологии. — 2018. — № 1. — С. 89–96.
3. Шарафелдин, Х.Э. Золоторудные орогенные формации в гранитоидах древних щитов (на примере месторождений Аравийско-Нубийского щита): III Всеросс. науч. конф. «Мальшевские чтения» СОФ МГРИ-РГГУ 2017 / Х.Э. Шарафелдин, А.А. Верчеба. — М., 2017. — С. 181–189.
4. Abdelsalam, M.G. Sutures and shear zones in the Arabian-Nubian Shield / M.G. Abdelsalam, R.J. Stern // Afr. Earth Sci. — 1996. — V. 23. — PP. 289–310.
5. Akaad, M.K. Geology of the Region West of Mersa Alam, Eastern Desert, Egypt. Annals of the Geological Survey of Egypt / M.K. Akaad, A.M. Abu Ella, El Kamshoshy. — 1994. — V. XIX. — PP. 1–15.
6. Greiling, R.O. A structural synthesis of the Proterozoic Arabian-Nubian Shield in Egypt / R.O. Greiling, M.M. Abdeen, A.A. Dardir, H. El Akhal, M.F. El Ramly, G.M. Kamal El Din, A.F. Osman, A.A. Rashwan, A.H. Rice, M.F. Sadek / Geologische Rundschau. — 1994. — V. 83. — PP. 484–501.
7. Hellman and Schofield. Structural Controls on Mineralisation at Sukari Gold Deposit, Egypt. Unpublished report to Centamin Egypt Limited, July 2003.
8. Helmy, H. The Sukari Gold Mine, Eastern Desert, Egypt: structural setting, mineralogy and fluid inclusion study. Mineralium Deposita / H. Helmy, R. Kaindl, H. Fritz, J. Loizenbauer. — 2004. — V. 39. — PP. 495–511.
9. Kochin, G.G. The mineral resources of the UAR, Report on generalization of geological data on mineral resources of the UAR carried put under contract 1247 in 1966–1968, part I, Metallic minerals: Internal report, Geol. Surv. of Egypt / G.G. Kochin, F.A. Bassiuni. — 18/1968.
10. Mohamed, A. Transpressional imbricate thrust zones controlling gold mineralization in the Central Eastern Desert of Egypt., Ore Geology Reviews / A. Mohamed, Abd El-Wahed, H. Harraz, M.H. El-Behairy. — 2016. — V. 78. — PP. 424–446.
11. Smith, P. Mineral Resource and Reserve Estimate for the Sukari Gold Project. Egypt. Internal Technical Report, Centamin Egypt Ltd / P. Smith, R. Osman, D. Franzmann, N. Johnson, C. Boreham. — 2014. — 177 p.

© Шарафелдин Х.Э., Верчеба А.А., Васильев Н.Ю., 2019

Шарафелдин Хани Эль-Сайед // hanisharfeldin@gmail.com
Верчеба Александр Александрович // aa_ver@mail.ru
Васильев Никита Юрьевич // geostress@mail.ru

Бебешко Г.И. (ФБУ РФЦСЭ при Минюсте России),
Голева Р.В. (ФГБУ «ВИМС»)

ОЦЕНКА И КОНТРОЛЬ СОДЕРЖАНИЯ ГАЛОГЕНОВ В ЖЕЛЕЗОМАРГАНЦЕВЫХ ОКЕАНИЧЕСКИХ РУДАХ

*Минералогическими исследованиями подтверждено присутствие в железомарганцевых океанических рудах (ЖМК и КМК) связанных форм галогенов — ряда минералов, включающих хлор, йод. С помощью ионометрических методов анализа впервые установлено, что в образцах руд содержание связанного фтора находится примерно на том же уровне, а минеральные формы хлора, брома, йода значительно превышают содержания в горных породах суши и заметно различаются по соотношениям между собой. Значительная доля хлора и брома находится в легкорастворимом подвижном состоянии преимущественно в составе талассогенной воды в приповерхностной зоне конкреций. Для прецизионной оценки содержания рудных компонентов необходим контроль содержания легколетучих галогенов, оказывающих мешающее влияние на определение гигроскопической влаги, а для оценки общего количества галогенов в рудах — учет содержания обеих форм галогенов. **Ключевые слова:** железомарганцевые океанические руды (ЖМК, КМК), связанные минеральные и подвижные легкорастворимые формы галогенов, минералогические и ионометрические методы анализа, летучесть галогенов.*

Bebeshko G.I. (FBU RFTSCE), Goleva R.V. (VIMS)

VALUATION AND CONTROL OF HALOGEN CONTENT IN IRON-MANGANESE OCEAN ORES

*Mineralogical studies confirmed the presence of iron-manganese oceanic ores (ZMK and KMC) bound forms of halogens — a number of minerals, including chlorine, iodine. With the help of ionometric methods of analysis for the first time it was found that in the ore samples the content of bound fluorine is approximately at the same level, and the mineral forms of chlorine, bromine, iodine are much higher than the content in the rocks of the land, and differ markedly in relation to each other. A significant proportion of chlorine and bromine is easily soluble in mobile state, mainly in the composition of thalassogenic water in the near-surface zone of nodules. For a precise assessment of the content of ore components, it is necessary to control the content of easily volatile halogens, which have an interfering effect on the determination of hygroscopic moisture, and to estimate the total number of halogens in ores — to take into account the content of both forms of halogens. **Keywords:** bound mineral and mobile easily soluble forms of the halogens, oceanic iron-manganese ore (ZMK, KMC), mineralogical and ionometric methods of analysis, volatility of halogens.*

Введение

При изучении состава и свойств высокоресурсных железомарганцевых руд дна Мирового океана [1] уделяется недостаточно внимания определению в них галогенов. В океанической воде возможно участие гало-

генов в генезисе руд. Присутствие значительного количества летучих и высокоподвижных соединений галогенов требует учета их содержания при отборе, транспортировке, хранении, подготовке к анализу проб, а также при оценке точности и правильности определения основных рудных компонентов. Галогены имеют высокий модуль техногенного давления на окружающую среду. Каждый из них является жизненно необходимым элементом, но становится чрезвычайно токсичным, будучи в определенной форме и в количестве выше установленного нормативного содержания [7], что важно учитывать при технологической переработке руд.

Распространенность галогенов (F, Cl, Br, I) в лито- и гидросфере изучена достаточно широко [6, 7, 10, 11]. Из галогенов на Земле преобладает хлор, при этом он находится преимущественно в гидросфере. За хлором по распространенности следует фтор, который сосредоточен в литосфере. Бром и особенно йод слабо распространены в обеих геосферах, при этом в гидросфере их содержание на порядок выше, чем в литосфере. Особенностью распространения галогенов является тот факт, что в гидросфере основная масса галогенов находится в океанической воде, в которой содержание фтора, брома, йода на порядок, а хлора на 5 порядков выше, чем в речной воде.

Данные о галогенах в океанических рудах и осадках немногочисленны. В образцах конкреций установили содержание: фтора — 0,0127–0,09 %, хлора — 0,01–1,1 %, брома — 0,002–0,080 %, йода — 0,01–0,25 % [2]. В современных осадках Черного моря установлено среднее содержание фтора 0,056 %, при этом в тонкодисперсной фракции 1/5 часть общего фтора приходится на фторapatит [7]. В этой же работе показано, что содержание фтора в осадках вблизи п-ова Миура (Япония) колеблется от 0,001 до 0,042 %, при этом в его растворимой форме находится 10–20 мг/л [7]. Авторы работы [14] предполагают, что в толще океанических осадков йод вступает в химическую реакцию с углеводородами, образуя твердые йодорганические соединения, которые не удаляются из вмещающих пород. Наличие йода в осадках используется как прямой индикатор океанических залежей нефти: поверхностную геохимическую съемку на шельфе сочетают с йодометрией. В целом публикации по распространенности, а также формам нахождения галогенов в океанических осадках и рудах крайне ограничены, и в них отсутствуют указания на используемые методы анализа.

В связи с высокими потенциалами ионизации физические методы определения галогенов — эмиссионно-спектральные, атомно-абсорбционные, пламенно-фотометрические, рентгенофлуоресцентные характеризуются недостаточной чувствительностью. Высокочувствительные физические методы такие, как нейтронно-активационные, масс-спектрометрические с индуктивно связанной плазмой требуют дорогостоящих источников возбуждения, сложной аналитической аппаратуры. Для определения общего содержания галогенов в твердых пробах минерального

сырья [4, 5, 12, 13] применяют преимущественно химические методы анализа: фотометрические, титриметрические, кинетические, ионометрические, ионохроматографические.

Цель настоящей работы — показать перспективность использования ионометрических методов для контроля содержания разных форм галогенов (F, Cl, Br, I) в образцах океанических железомарганцевых руд и оценить степень летучести соединений галогенов в составе образцов.

Экспериментальная часть

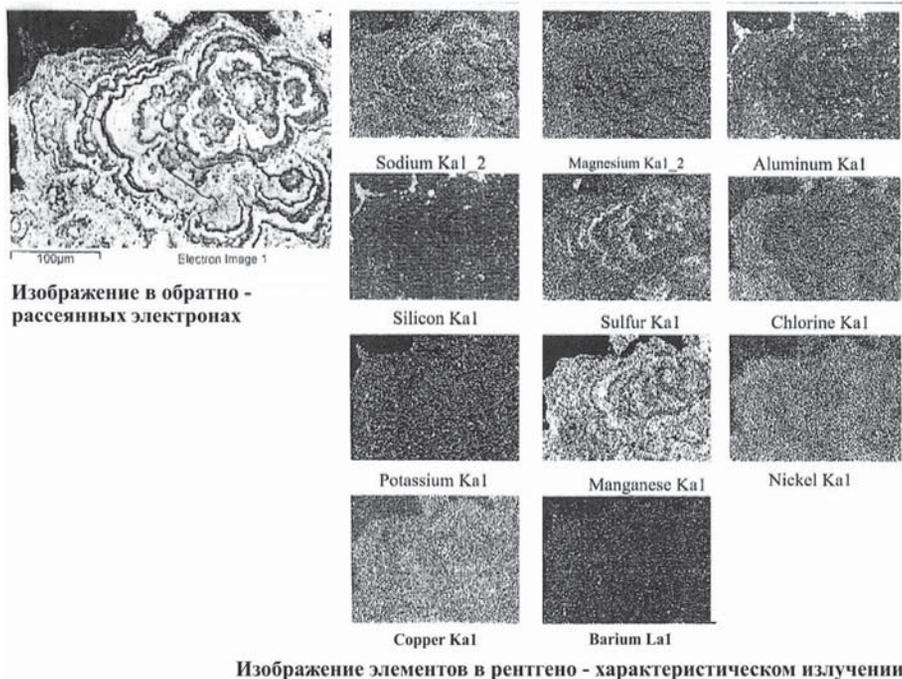
Объектами исследования были пробы железомарганцевых конкреций (ЖМК) из провинции Клариион-Клиппертон Тихого океана и кобальтоносных марганцевых корок (КМК) из гайотов Магеллановых гор Тихого океана. Образцы проб подготовлены и предоставлены сотрудниками ГНЦ ФГУП «Южморгеология» В.В. Кругляковым и М.Е. Мельниковым. Пробы готовили в судовых условиях по методике, разработанной в ГНЦ «Южморгеология» [8]. Основную часть, примерно 80 % валовой пробы, поднятой со дна океана, дробили во влажном состоянии до крупности 0,5–1 см. Затем пробу делили на 2 части, переносили в предварительно взвешенный алюминиевый поддон, взвешивали и сушили при 105–110 °С в сушильном шкафу с вентилятором. Общее время сушки с 2–3 контрольными взвешиваниями и предварительным подсушиванием в токе теплого воздуха из машинного отделения не превышало 2,5 сут. Высушенную пробу измельчали, истирали до крупности 0,074 мм, сокращали и делили на аналитический пакет и дубликат. Было показано, что химический состав подготовленных таким способом проб ЖМК не менялся в течение длительного срока хранения.

Предварительно Н.И. Чистяковой и Г.К. Кривоконовой (ВИМС) были выполнены минералогические исследования проб.

С помощью микрорентгеноспектрального электронно-зондового анализа было получено изображение образцов ЖМК и КМК в обратно-рассеянных электронах и изображение элементов проб в рентгенохарактеристическом излучении. Некоторые примеры даны на рис. 1–3. Здесь можно отметить корреляции разных металлов, например, меди и никеля с марганцем (рис. 1), железа и кобальта, никеля, меди и марганца (рис. 2), меди с марганцем (рис. 3). В то же время обращает на себя внимание послойное распределение Cl, S, Na в пробе ЖМК на рис. 1, а на рис. 2 и 3 — характерная насыщенность хлором в пробах КМК и ЖМК.

В связи с рудообразованием в океанической воде, обогащенной галогенами, естественно ожидать наличие в океанических рудах минералов, содержащих галогены или связанных минеральных форм галогенов.

Методами микрорентгеноспектрального электронно-зондового и рентгенофазового анализов было установлено в составе проб железомарганцевых конкреций наличие следующих минералов, включающих галогены: кераргирит AgCl , мейсерит $(\text{Ag}_2\text{Cu})\text{I}$, йодарит AgI ,



Изображение в обратно -
рассеянных электронах

Изображение элементов в рентгено - характеристическом излучении

Рис. 1. Центральная часть образца железомарганцевой конкреции (провинция Кларион-Клиппертон). Микрорентгеноспектральный электронно-зондовый анализ

галит NaCl , сильвин KCl , карналлит $\text{KMgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, атакамит $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, маршит CuI . Встречена фаза минералов сульфатов цинка, железа, никеля с содержанием хлора до 2,4 %. Эта фаза медленно разрушалась под действием электронного пучка микронзонда. Отмечено также присутствие от 0,34 до 1,94 % хлора в апатитах кобальтоносных корок. Кроме того, ранее в составе основного марганцевого минерала — вернадита, в качестве примеси зафиксировано содержание хлора до 1,19 %.

Ионометрические методы характеризуются высокой селективностью, простой техникой измерения потенциала ионоселективного электрода (ИСЭ), невысокой стоимостью оборудования. В зависимости от разработанного способа подготовки пробы методы позволяют определять суммарное содержание как связанных, так и подвижных форм элементов.

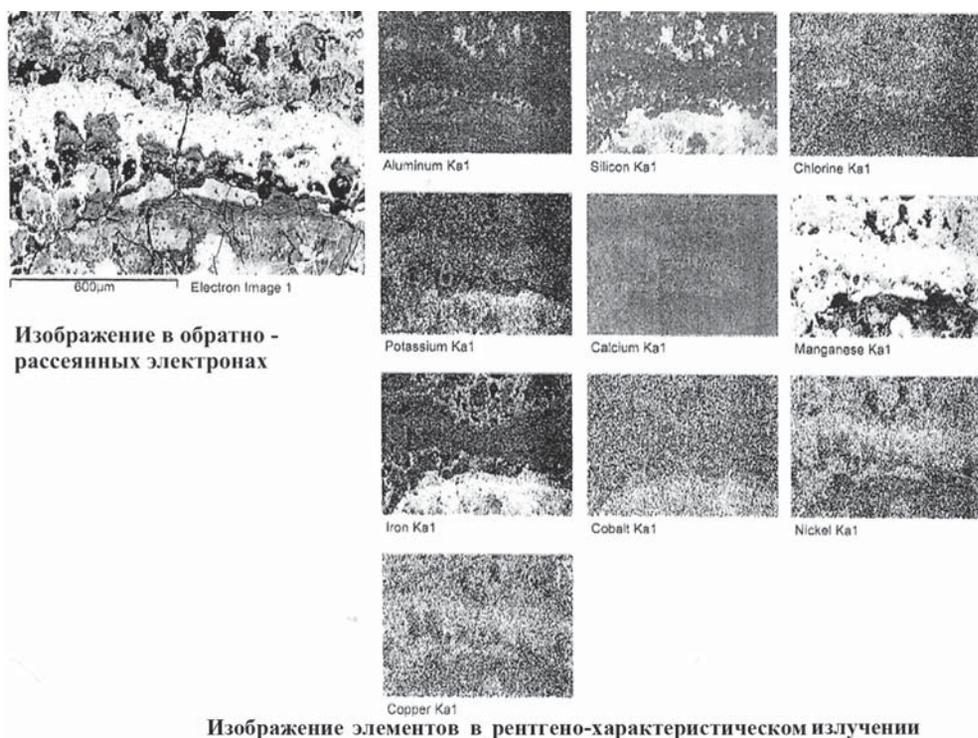
Аппаратура. Определения выполняли с помощью галогенидселективных электродов фирмы «НИКО АНАЛИТ» (Москва). Электроды были с твердым внутренним контактом и с твердокристаллическими мембранами: фторидный —

с мембраной на основе фторида лантана; хлоридный, бромидный и йодидный — с мембраной на основе смеси соответствующего галогенида серебра (AgCl , AgBr , AgI) и сульфида серебра. Потенциалы ИСЭ измеряли по отношению к хлоридсеребряному электроду сравнения. Ионометрическим преобразователем служил микропроцессорный иономер Эксперт 001 фирмы «Эконикс Эксперт» (Москва).

ИСЭ реагируют на свободные определяемые ионы, при этом идеально селективных электродов не бывает (табл. 1). Поэтому определяемый элемент переводят в раствор и разрабатывают условия его существования в качестве единственного потенциалопределяющего иона.

В ВИМСе разработан комплекс методик ионометрического селективного определения галогенов

в сложных по составу континентальных объектах минерального сырья. Методики аттестованы Научным Советом по аналитическим методам и подтверждены патентами на изобретения, информация о них представлена в [3]. Эти методики использовали для оценки содержания связанных минеральных и подвижных легкорастворимых форм галогенов в океанических рудах.



Изображение в обратно -
рассеянных электронах

Изображение элементов в рентгено-характеристическом излучении

Рис. 2. Образец кобальтоносной марганцевой корки (провинция Магеллановы горы). Микрорентгеноспектральный электронно-зондовый анализ

Таблица 1
Основные потенциалопределяющие ионы для галогенид-селективных электродов

ИСЭ	Потенциалопределяющие ионы
Фторидный	F ⁻ , OH ⁻
Хлоридный	Cl ⁻ , S(II, IV), Br ⁻ , I ⁻ , CN ⁻ , OH ⁻
Бромидный	Br ⁻ , Cl ⁻ , S(II, IV), I ⁻ , CN ⁻ , OH ⁻
Йодидный	I ⁻ , S(II, IV), CN ⁻ , OH ⁻

Таблица 2
Содержания связанных галогенов в пробах железомарганцевых океанических руд и в литосфере, масс. %

	F _{связ}	Cl _{связ}	Br _{связ}	I _{связ}	*H ₂ O ⁻ (120°C)
Литосфера [7]					
C _{ср}	0,066	0,018	2,4·10 ⁻⁴	4,0·10 ⁻⁵	
ЖМК из провинции Кларин-Клиппертон Тихого океана (33 пробы)					
C _{min}	0,020	0,33	1,0·10 ⁻³	1,3·10 ⁻⁴	8,05
C _{max}	0,084	0,71	9,3·10 ⁻³	6,1·10 ⁻⁴	13,26
C _{ср}	0,026	0,44	5,2·10 ⁻³	3,7·10 ⁻⁴	8,74
Отношение ЖМК/литосфера	0,4:1	24:1	22:1	9:1	
КМК из гайотов Магеллановых гор Тихого океана (34 пробы)					
C _{min}	0,019	0,026	0,41	0,013	0,21
C _{max}	0,077	1,47	2,28	0,076	5,46
C _{ср}	0,046	0,35	1,20	0,040	1,42
Отношение КМК/литосфера	0,3:1	19:1	5000:1	1000:1	

*H₂O⁻ — гигроскопическая влага

Процедуры ионометрических определений

Галогены в связанной минеральной форме представляют собой устойчивые трудно растворимые образования. Для их определения навеску пробы сплавливали со щелочным плавнем KNaCO₃ при температуре 850–950 °C и выщелачивали водой. Из-за специфических условий выделения свободного фторид-иона для его определения брали отдельную навеску, в то время как определение хлора, брома и йода выполняли из одной навески. В растворе выщелачивания устраняли мешающее влияние сопутствующих компонентов. Затем для каждого из определяемых галогенов отбирали аликвоту, смешивали ее с буферным раствором, регулирую-

щим общую ионную силу (БРОИС), и измеряли концентрацию фторид-, хлорид-, бромид-, йодид-иона с соответствующим галогенидселективным электродом.

Для определения *подвижных, водорастворимых форм галогенов* к навеске пробы приливали дистиллированную воду в соотношении 1:100, перемешивали встряхиванием, выдерживали в течение не менее 6 час. Из полученной водной вытяжки без предварительного фильтрования отбирали аликвоту, добавляли БРОИС и определяли концентрацию фторид-, хлорид-, бромид-, йодид-иона с соответствующим галогенидселективным электродом.

Результаты и их обсуждение

Обобщенные результаты определения *связанных форм галогенов* в исходных воздушно-сухих пробах и справочные данные по литосфере приведены в **табл. 2**. Как видно, в связанной форме фтора в исследуемых пробах ЖМК и КМК содержится в среднем несколько меньше, чем в континентальных породах. В сравнении со средними содержаниями в литосфере превышения по связанному хлору в ЖМК и КМК и связанным формам брома и йода в ЖМК составляют примерно один порядок величины: от 9 до 24 раз. В то же время превышения по связанным формам брома и йода в пробах КМК достигают более значительных величин: в 5000 раз по бром и в 1000 раз по йоду.

Из данных **табл. 4** следует, что средние содержания Cl_{связ} примерно одинаковы в ЖМК и КМК и на 2 порядка (как и в породах суши) превосходят содержания связанного брома. Содержания Br_{связ} и I_{связ} в КМК на два порядка выше, чем в ЖМК. Кроме того, следует отметить, что в отличие от соотношений для пород

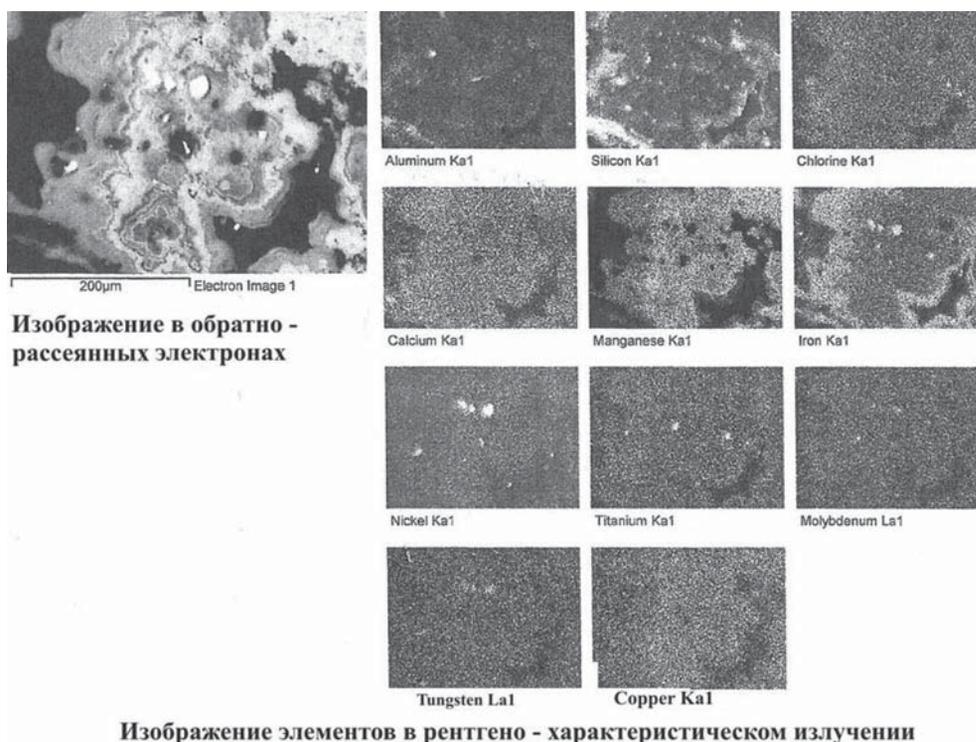


Рис. 3. Деталь образца железомарганцевой конкреции (провинция Кларин-Клиппертон). Микрорентгеноспектральный электронно-зондовый анализ

Таблица 3
Сравнение средних содержаний разных форм хлора, брома и йода в воздушно-сухих пробах ЖМК и КМК

Среднее содержание, масс. % n=7					
Cl _{связ}	Cl _{под}	Br _{связ}	Br _{под}	I _{связ}	I _{под}
ЖМК					
0,44	0,73	0,0052	0,012	0,00037	0,000027
КМК					
0,35	0,34	1,20	0,010	0,040	0,00060

суши в пробах КМК содержание связанного хлора более чем в 3 раза меньше содержания связанного брома. Таким образом, полученные результаты указывают на то, что в океанических рудах содержания связанного фтора находятся примерно на том же уровне, что и в породах суши. Содержания же связанных форм хлора, брома и йода в океанических рудах не только значительно превышают содержания в горных породах суши, но и заметно различаются по абсолютной величине и по соотношениям между собой в разных видах океанических руд. Возможно различия связаны с разными условиями формирования ЖМК и КМК.

Публикации о содержании подвижных галогенов в железомарганцевых океанических рудах отсутствуют.

Обобщенные результаты ионометрического определения подвижных форм хлора, брома и йода сопоставлены с найденными средними содержаниями связанных форм и приведены в табл. 3.

Обращает на себя внимание тот факт, что по данным табл. 3 во многих пробах содержания подвижных равны или выше, чем содержания связанных форм. Количество подвижного хлора равно или превышает количество связанного в пробах ЖМК и КМК, подвижного брома — в пробах ЖМК. Только количество подвижного йода значительно меньше связанного йода во всех исследуемых пробах ЖМК и КМК.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что в железомарганцевых океанических рудах значительная доля хлора и брома находится в легкорастворимом подвижном состоянии (солей натрия, калия). Однако йод, а также фтор, как установлено в отдельных опытах, присутствуют в основном в связанной форме. Возможно следующее объяснение наличия в пробах подвижных галогенов.

Одной из особенностей океанических руд, связанных с их составом, является наличие в пробах значительного количества воды в разных формах нахождения. Наряду с такими формами как гигроскопическая, кристаллизационная, конститу-

ционная в пробах присутствует талассогенная вода, захваченная осадками во время осаждения и заключенная в порах пород. Именно в составе талассогенной воды может находиться основная масса подвижных хлора и брома в виде галогенидов натрия и калия.

Естественно предположить, что в слоистых структурах образцов ЖМК и КМК талассогенная вода распределена неравномерно и наибольшее количество ее сосредоточено в приповерхностной зоне образца.

С помощью микрорентгеноспектрального электронно-зондового анализа были определены (Н.И. Чистяковой) и сопоставлены содержания хлора в образце ЖМК в разных концентрических слоях конкреции от ядра до приповерхностной зоны (табл. 4).

Как видно из табл. 4, найденные содержания хлора сильно варьируют в разных точках спектра для одной и той же зоны. Они на 1–2 порядка превышают средние содержания хлора в горных породах суши. В целом содержания нарастают в концентрических слоях от ядра конкреции к поверхности и достигают наибольшего значения в приповерхностной зоне. Наблюдаемое распределение хлора в структуре конкреции указывает на нахождение подвижных форм галогенов, в частности хлора в составе талассогенной воды.

Для обеспечения достоверности и сопоставимости результатов анализа океанических полезных ископаемых необходим учет содержания гигроскопической влаги в воздушно-сухой пробе. Гигроскопическую влагу определяют термогравиметрическим методом, который заключается в сушке пробы при определенных условиях до достижения термодинамического равновесия между анализируемым веществом и окружающей средой. Считается, что при анализе удаляется адсорбированная вода, но сохраняются структура и свойства вещества.

Нами выполнено оценивание летучести подвижной формы основного по содержанию галогена — хлора при температурах: 105 °С, 120 °С, при которых обычно определяют гигроскопическую влагу и 850 °С, при которой определяют связанный хлор. Для эксперимента были произвольно выбраны из предоставленной коллекции 9 проб ЖМК с приблизительно одинаковым

Таблица 4
Содержания хлора в разных концентрических слоях образца ЖМК

Концентрические слои образца ЖМК							
Ядро конкреции глобулярного строения		Промежуточная зона I		Промежуточная зона II		Приповерхностная часть	
Номер спектра	Cl, %	Номер спектра	Cl, %	Номер спектра	Cl, %	Номер спектра	Cl, %
1	Не обн.	1	0,61	1	0,94	3	0,48
2	Не обн.	2	0,45	2	0,95	4	0,95
3	Не обн.	3	0,40	3	0,54	5	1,22
4	Не обн.	4	0,44	4	0,43	6	2,29
5	Не обн.	5	0,52	5	0,36	7	0,58
6	Не обн.			6	0,36	8	0,58
				7	0,18	9	0,48
						10	0,20

Таблица 5
Потеря массы при разной температуре высушивания пробы, масс. %

Номер пробы	Температура высушивания пробы		
	105 °С	120 °С	850 °С
1	7,54	9,45	21,02
2	6,80	8,74	20,50
3	7,38	9,18	20,77
4	7,28	9,34	20,91
5	7,15	9,30	20,87
6	7,14	9,01	20,88
7	7,03	10,31	19,83
8	9,07	12,22	23,84
9	8,07	10,69	22,64

Таблица 6
Средние содержания (масс. %) подвижного хлора в вытяжках при разной температуре высушивания (n=2)

Номер пробы	Температура высушивания пробы			
	20 °С	105 °С	120 °С	850 °С
1	0,67	0,61	0,51	0,14
2	0,56	0,63	0,47	0,09
3	0,57	0,64	0,54	0,08
4	0,54	0,69	0,46	0,10
5	0,59	0,79	0,54	0,08
6	0,60	0,71	0,50	0,12
7	0,45	0,49	0,41	<0,007
8	0,80	0,88	0,83	0,53
9	0,89	0,69	0,66	0,45

содержанием гигроскопической влаги 9–10 %. Вначале определили потерю массы пробы при разной температуре высушивания (табл. 5). Как видно, при увеличении температуры высушивания проб от 105 °С до 120 °С потеря массы возрастает примерно на 2 %, а при температуре 850 °С достигает 20–24 %.

Для определения содержания хлорид-иона после установления постоянства массы пробы при высушивании отбирали по 2 навески для приготовления вытяжки. При высушивании при 850 °С пробы комковались, их предварительно растирали. Результаты представлены в табл. 6.

Если при высушивании удаляется только вода, происходит концентрирование пробы, и содержание хлорид-иона должно возрастать. Однако при температуре 105 °С наблюдается как возрастание, так и уменьшение, а при температурах 120 и 850 °С — только систематическое уменьшение подвижного хлора. Это указывает на потерю хлора, связанную с летучестью хлорида натрия и калия при нагревании до температуры > 120 °С. Было выполнено сравнение найденного содержания хлорид-иона в пробах, высушенных при разных температурах, и расчетного содержания с учетом потери массы при тех же температурах. Установлено, что при нагревании до 120 °С теряется 14–39 % хлорид-иона (в среднем 25,4 %), а при 850 °С — 50–99 % (в среднем 80,9 %).

Полученные результаты свидетельствуют о том, что летучесть соединений галогенов значительна. При гравиметрическом методе определения влаги может возникать систематическая ошибка, обусловленная наличием в пробах заметного количества легколетучих хлоридов и бромидов. Вероятно, для определения гигроскопической влаги в железомарганцевых океанических рудах необходимо применять селективные химические методы, основанные на взаимодействии специфических реагентов только с водой, содержащейся в образце [9].

Кроме того, результаты указывают на то, что при нагревании пробы до 850 °С в ходе определения связанных форм галогенов практически полностью улетучивается подвижный хлорид-ион. Это позволяет вполне обосновано считать, что общее содержание хлора в пробах складывается из двух форм: связанной и подвижной. Поэтому для контроля общего содержания примеси галогенов в океанических рудах необходимо определять обе формы, которые в сумме могут составлять порядка целых процентов.

Следует отметить, что в настоящей работе для упрощения эксперимента использовали *водные* вытяжки, приготовленные в идентичных условиях. Однако для оценки абсолютного содержания подвижных галогенов необходимо более подробное изучение условий приготовления вытяжки: состав экстрагента, соотношение твердая/жидкая фаза, время выдерживания.

Данные исследований позволяют сделать следующие выводы.

Состав и формы нахождения галогенов имеют значение для изучения условий формирования руд. Наличие значительного количества хлора, брома необходимо учитывать (как вредную примесь) при технологических переделах и при определении высоких содержаний основных компонентов для достоверной оценки прогнозных ресурсов и подсчета запасов при освоении руд Мирового океана.

Экспериментальные исследования указывают на перспективность применения ионометрических методов для определения и контроля содержания связанных и подвижных форм нахождения галогенов в океанических рудах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Андреев, С.И. Экономические и геополитические аспекты освоения минеральных ресурсов Мирового океана и минеральные ресурсы России / С.И. Андреев, Р.В. Голева, В.М. Юбко // Экономика и управление. — 2006. — № 3. — С. 72–78.
2. Батулин, Г.Н. Геохимия железомарганцевых конкреций океана / Г.Н. Батулин // Геохимия железомарганцевых конкреций океана. — М.: Наука, 1986.
3. Бебешко, Г.И. Определение форм нахождения галогенов в железомарганцевых океанических рудах ионометрическим методом (обзор) / Г.И. Бебешко, Р.В. Голева // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. — 2012. — Т. 78. — № 8. — С. 3–7.
4. Бебешко, Г.И. Современные методы определения фтора в неорганических веществах (обзор) / Г.И. Бебешко, Ю.А. Карпов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. — 2011. — Т. 77. — № 10. — С. 3–8.
5. Бебешко, Г.И. Современные методы определения хлора в неорганических веществах (обзор) / Г.И. Бебешко, Ю.А. Карпов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. — 2011. — Т. 77. — № 11. — С. 3–11.

6. Валяшко, М.Г. Геохимия брома в процессах галогенеза и использование содержаний брома в качестве генетического и поискового критерия / М.Г. Валяшко // Геохимия. — 1956. — № 6. — С. 34–41.
7. Иванов, В.В. Экологическая геохимия элементов / В.В. Иванов. — М.: Недра, 1994. — Кн. 2. — С. 263–299 (фтор, хлор); 1996. — Кн. 3. — С. 295–324 (бром, йод).
8. Курилов, П.И. Методы изучения состава железомарганцевых рудных образований и вмещающих осадков в судовых аналитических лабораториях / П.И. Курилов // Минералого-геохимические методы изучения железомарганцевых руд Мирового океана. Тр. совещания «Совершенствование минералого-геохимических методов изучения и подготовки к освоению железомарганцевых руд Мирового океана 20–21 марта 2007 года». — М.: РИС ВИМС, 2009. — Раздел 3.2. — С. 114–117.
9. Медведевских, М.Ю. Высокоточные методики анализа и стандартные образцы в области влагометрии твердых веществ: Дис. ... канд. техн. наук / М.Ю. Медведевских. — М.: ГИРЕДМЕТ, 2014. — 142 с.

10. Судов, Б.А. Иод и бром — геохимические индикаторы глубоко-залегающих рудных месторождений / Б.А. Судов, Н.Н. Трофимов, А.И. Рычков и др. — М.: Недра, 1994.
11. Шатков, Г.А. Фтор и хлор в базальтах как возможные индикаторы металлогенической зональности / Г.А. Шатков // Сов. геология. — 1975. — № 6. — С. 121–127.
12. Bebeshko, G.I. Determination of Fluorine in Inorganic Substances (Overview) / G.I. Bebeshko, Yu.A. Karpov // Inorganic materials. — 2012. — Vol. 48. — N15. — PP. 1335–1340.
13. Bebeshko, G.I. Current Methods of Determination of Chlorine in Inorganic Substances (Overview) / G.I. Bebeshko, Yu.A. Karpov // Inorganic materials. — 2012. — Vol. 48. — N15. — PP. 1341–1350.
14. Steven, A. Use of iodine surface geochemical surveys in the Lodgepole and Minnelusa Plays, U.S. Northern Rockies / A. Steven, Tedesco, Bretz Sherri // Oil and Gas. — 1995. — June 5. — P. 33–35.

© Бебешко Г.И., Голева Р.В., 2019

Бебешко Галина Ивановна // 109382@mail.ru
Голева Рита Владимировна

ГЕОФИЗИКА

УДК 551.7+553.04 (571.6)

Шашорин Б.Н., Макаров А.И., Матвеева Е.В.,
Выдрич Д.Е. (ФГБУ «ВИМС»)

ГЕОЛОГО-ГЕОФИЗИЧЕСКАЯ 3D МОДЕЛЬ РУДНО-МАГМАТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ СКАРНОВОГО ШЕЕЛИТ-СУЛЬФИДНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ВОСТОК-2 (ЦЕНТРАЛЬНЫЙ СИХОТЭ-АЛИНЬ, ПРИМОРСКИЙ КРАЙ)

На основе спектрально-корреляционного анализа гравиметрических и магнитных данных с использованием компьютерной технологии КОСКАД-3D, а также анализа и обобщения литературных источников составлены геолого-структурная, глубинно-плотностная и магнитометрическая 3D модели геологического объема недр, в пределах которого развивалась и реализовывалась МЗ (меловая) рудно-магматическая система (РМС) скарнового шеелит-сульфидного месторождения Восток-2. Выделенные и охарактеризованные на моделях геолого-геофизические показатели рудоносного объема недр и РМС рекомендуется использовать в Центральном и Северном Сихотэ-Алине при прогнозировании вольфрамоносных обстановок ранга «рудный узел-поле». **Ключевые слова:** турбидитно-флишевые и олистостромовые толщи и структуры их смятия, МЗ гранитные интрузивные массивы, участки разуплотненных масс с высокими и аномально высокими значениями магнитных свойств.

Shashorin B.N., Makarov A.I., Matveeva E.V., Vydrich D.E. (VIMS)
GEOLOGICAL-GEOPHYSICAL 3D MODEL OF ORE-MAGMATIC SYSTEMS OF SKARN SCHEELITE-SULFIDE DEPOSIT VOSTOK-2 (CENTRAL SIKHOTE-ALIN, PRIMORSKY KRAY)

On the basis of spectral-correlation analysis of gravimetric and magnetic data using computer technology KOSKAD-3D, as well as analysis and generalization of literature sources,

geological-structural, deep-density and magnetometric 3D models of geological volume of subsoil were compiled, within which the MZ (Cretaceous) ore-magmatic system (RMS) of the skarn scheelite-sulfide Deposit Vostok-2 was developed and implemented. The geological and geophysical indicators of the ore-bearing volume of subsoil and RMS, identified and characterized on the models, are recommended to be used in the Central and Northern Sikhote-Alin in predicting tungsten-bearing conditions of the ore node-field rank. **Keywords:** turbidite-flysch and olistostrome thickness and the structure of their collapse, MZ granite intrusive massifs, areas of decompressed masses with high and abnormally high values of magnetic properties.

В центральной части Сихотэ-Алинской мезозойской аккреционно-складчатой области (СААСО) (рис. 1) — крупного сегмента Российского Дальневосточного сектора, входящего в структуру Тихоокеанского глобального металлогенического пояса — известны месторождения вольфрама скарнового геолого-промышленного типа (ГПТ) с очень богатой шеелитовой минерализацией. Прежде всего, это месторождения Восток-2 и Лермонтовское (рис. 1) с содержаниями полезного компонента от 0,9 до 9,7 % WO₃ [1, 5, 6]. Однако эти объекты уже в значительной степени отработаны. Перспективы наращивания МСБ вольфрама СААСО имеются как в Центральном (Приморский край), так и в Северном Сихотэ-Алине (Хабаровский край) за счет выявления новых крупных объектов данного ГПТ [1, 3, 9]. При этом традиционно региональное и локальное прогнозирование опирается на знание типовых (эталонных) месторождений: геологических обстановок их размещения, связи с определенным петрохимическим типом магматических пород, условий и форм проявления постмагматических процессов, приводящих к образованию вольфрамового и сопутствующего оруденения и т.д. [1, 3], а также геолого-геофизических характеристик объема недр, в пределах