

ЙОДОМЕТРИЯ ПРИ ПОИСКАХ ЭНДОГЕННЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

**В.В. Дьяконов, А.Е. Котельников,
В.Е. Марков, Е.Е. Котельников, Н.А. Жорж**

Кафедра МПИ
Инженерный факультет
Российский университет дружбы народов
ул. Миклухо-Маклая, 6, Москва, Россия, 117198

В статье изложена теоретические предпосылки применения йодометрии при поисках эндогенных месторождений, особенности поведения йода над рудными телами. Рассмотрен пример применения комплексного литогеохимического исследования вторичных ореолов над медно-порфировым месторождением и возможности использования йодометрии для поисков хромитовых руд.

Ключевые слова: геохимия, йодометрия, поиски месторождений.

При геохимических поисках медно-порфировых месторождений наиболее эффективно применение йодометрии в комплексе с изучением традиционных элементов индикаторов (Cu, Mo, Zn, Ag и др.).

Теоретические предпосылки применения йодометрии для поисков рудных тел. Геохимия йода

В основе геохимического метода поисков по ореолам йода лежат теоретические представления академика В.И. Вернадского о принадлежности йода к группе элементов широкого рассеяния, для которых рассеянное состояние является основной формой существования в земной коре. Первые практические шаги в этом направления были сделаны Н.И. Сафроновым (1962; 1963).

Принимая активное участие в процессах миграции вещества из мантии к земной поверхности, йод наряду с другими галогенами (фтор, хлор, бром) участвует в процессах переноса рудного вещества. На участках рудообразования йод высвобождается из растворов, интенсивно рассеивается во вмещающих и перекрывающих породах, образуя протяженные ореолы.

Уже первые работы (Л.А. Шнейдер, 1965, 1966; А.Д. Миллер и др., 1968; Л.Я. Крылова, 1970, 1971, 1977; Б.А. Судов, 1971) показали, что гидротермальные рудные месторождения сопровождаются ореолами йода, имеющими существенно большие размеры, чем ореолы основных элементов руд и других элементов-индикаторов. Была показана перспективность использования йода в качестве поискового индикатора, значительно повышающего эффективность геохимических исследований.

Исключительные геохимические свойства йода определяются прежде всего его положением в периодической системе элементов Д.И. Менделеева. Он относится к подгруппе галогенов VII группы, которые имеют по семь электронов

на внешней орбите. В связи с этим молекула йода может либо принимать один электрон, превращаясь в одновалентный анион йода, как например, в соединениях с металлами в водном растворе йодистоводородной кислоты либо образовывать одну ковалентную связь, как, например, в большинстве органических соединений, в соединениях с неметаллами.

Йод взаимодействует с большинством элементов, которые сравнительно стабильны в газовой фазе, но диссоциирует при повышенной температуре. С большинством металлов йод энергично взаимодействует в диапазоне температур, характерных для эндогенного рудообразования. На этом свойстве йода основано применение в металлургии йодидного метода очистки металлов.

С водородом йод взаимодействует только при высоких температурах. С другими галогенами йод интенсивно взаимодействует, образуя малоустойчивые соединения. Для большинства соединений йода с металлами характерны высокие значения энтропии, которые в сочетании с относительно невысокими значениями свободной энергии образования приводят к рассеянию этого элемента в природных процессах.

В природе неизвестны эндогенные минералы йода и подавляющая масса этого элемента находится в рассеянном состоянии в совершенно чуждых по химическим и кристаллохимическим свойствам минералах. Только в экзогенных условиях известна небольшая группа редких минералов йода.

Еще более редки случаи изоморфной примеси йода, что отмечается только для ряда минералов (галоиды серебра и ртути, фосфаты). Это объясняется большим размером ионного радиуса йода.

Таким образом, подавляющая масса йода находится в природе в рассеянном состоянии. Об этом наглядно свидетельствует его содержание в основных типах пород, почвах, водах и атмосфере.

К настоящему времени ореолы йода установлены и изучены более чем на 100 эндогенных типах рудных месторождений. Образование ореолов йода происходит в результате его высвобождения из соединений с металлами в магматических расплавах или в постмагматических растворах в процессе образования эндогенных месторождений [5].

Как было установлено при исследовании образцов природных сульфидных руд (в мономинеральных фракциях), абсолютное содержание йодида в них обычно меньше, чем во вмещающих породах, или близко к его фоновому содержанию в этих породах. Такой минимум содержаний йода в рудной зоне на месторождениях некоторых типов объясняется полным отсутствием сродства йода к компонентам рудного вещества при осаждении последнего из гидротермальных растворов, а при наличии сродства частичным вытеснением йодид-иона из труднорастворимых йодидов с образованием еще менее растворимых сульфидов.

Однако в отличие от рудообразующих элементов йод с окончанием процесса рудообразования, по-видимому, остается в остаточном растворе, отличающемся по составу от первоначального. Этот раствор и является источником йода, причем перемещение йода, вероятно, осуществляется при инфильтрации раствора во вмещающие горные породы и путем диффузии (скорость диффузии растворя-

ного вещества по капиллярам, заполненным водой и пронизывающим горные породы, несравненно выше, чем скорость диффузии в твердом веществе). Этим, по-видимому, объясняется способность йода образовывать ореолы более широкого рассеяния по сравнению с рудообразующими элементами.

Движущей силой диффузии являются два фактора: 1) градиент концентраций и 2) градиент температур. Первый фактор не нуждается в пояснениях, второй — известен в геохимии под названием правила Соре, согласно которому происходит возрастание концентраций растворенного вещества в более холодных частях раствора по сравнению с более горячими. Образование сульфидов — процесс экзотермический, и в непосредственной близости от рудного тела можно предполагать существование более высоких температур во время образования рудного вещества. *В этом случае, согласно правилу Соре, вблизи рудного тела должен быть минимум концентраций йода, что в большинстве случаев и наблюдается.* На некотором расстоянии от рудного тела градиент температур уменьшается и концентрация йода достигает максимальной для данного процесса величины.

Далее в силу имеющегося градиента концентраций йод (йодид) диффундирует по заполненным водой капиллярам, микротрещинам и трещинам во вмещающие породы, образуя ореол с постепенно затухающей концентрацией. Эти два процесса обуславливают ту характерную форму ореола йода, которая наблюдается в большинстве случаев.

Необходимо отметить также, что не было выявлено определенной приуроченности йода к каким-либо отдельным минералам вмещающих оруденение силикатных пород. Обычно в мономинеральных фракциях силикатных горных пород йод распределен более или менее равномерно. Наблюдаемые небольшие различия содержания йода в отдельных минералах не являлись закономерными, и выделить минералы-концентраторы не удалось. Вероятно, в большинстве случаев колебания концентраций йода зависят от условий образования породы, ее микроструктуры в целом, а не от слагающих ее силикатных минералов.

Инфильтрация растворов (в данном случае растворов, содержащих галогениды), кроме давления и температуры, зависит от трещиноватости пород, направления трещин, наличия межплоскостных пространств, доступных для влаги, эффективной пористости пород и размеров пор (Е.М. Явишевский, С.В. Григорян и др., 1963).

Таким образом, независимо от того, каким путем происходит образование ореолов йода (диффузионным или фильтрационным), эти ореолы должны быть более протяженными, чем первичные ореолы рудообразующих элементов.

Основные закономерности строения ореолов йода

В соответствии с моделью участия йода в процессах рудообразования (Н.И. Сафронов, 1963; А.П. Соловов, 1966) и многочисленным фактическим материалом, полученным при изучении ореолов йода различных эндогенных месторождений, отмечаются следующие общие закономерности:

— рудные тела, рудные зоны и внутренние зоны первичных ореолов имеют минимальные концентрации йода, сравнимые с их кларками для соответствующих типов пород;

— по мере перемещения в промежуточную и внешнюю зоны первичных ореолов месторождений концентрации йода существенно возрастают (на один математический порядок и более) в разных направлениях, однако преимущественно по вертикали от рудного тела (рис. 1).

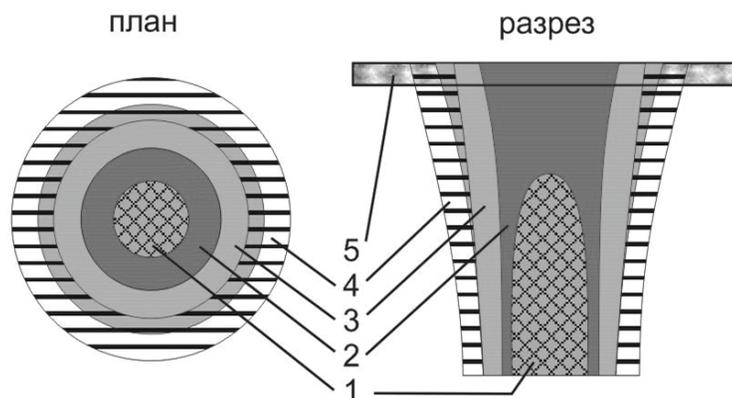


Рис. 1. Обобщенная схема ореолов гидротермального рудного тела:
1 — рудное тело; 2 — ореол Cu, Ag, Mo, Au, K, (Pb, Zn); 3 — ореол Pb, Zn, Sn,
(Cu, Mo, Ag); 4 — ореол йода; 5 — четвертичные отложения
Источник. Составлено авторами

Об использовании подвижной формы йода

Как известно, при изучении ореолов, помимо определения валовых содержаний элементов, в ряде случаев успешно используется определение «подвижной» (легко растворимой) составляющей ореолов путем применения метода вытяжек из проб. Иногда определение подвижной компоненты позволяет резко повысить контрастность ореола. Кроме того, метод вытяжек, как правило, значительно проще метода валового определения и тем самым облегчает использование аналитических приемов в полевых условиях.

Имеющиеся данные показывают возможность поискового использования метода вытяжек для йода.

После выявления некоторых особенностей миграции йода, изложенных выше, было изучено поведение «подвижного» йода (находящегося в форме йодида), извлекаемого солевыми водными растворами.

Оказалось, что в пробах, отобранных в пределах ореолов йода на гидротермальных и магматических месторождениях, значительная часть йода в ореоле (до десятков процентов) находится в «подвижной», легко извлекаемой форме. При этом контуры аномалий, определяемых по вытяжкам, совпадают с контурами аномалий по данным валовых определений, а в отдельных случаях приобретают более контрастный характер и даже увеличиваются по размерам.

В отличие от этого на «безрудных» участках гидротермально измененных пород с фоновыми содержаниями йода основная масса этого элемента в большинстве случаев представлена трудноизвлекаемыми формами, определяемыми только при валовом анализе, а подвижный йод не обнаруживается.

По-видимому, часть йода, генетически связанного с оруденением, находится главным образом в подвижной форме в растворах, заполняющих капилляры и микротрещины, и в слабосорбированном состоянии. В такой форме йод проявляет сходство с элементами, входящими в состав руд и образующими ореолы, типичной чертой которых является подвижный характер (вторично-наложенная составляющая, по Н.И. Сафронову). Однако, как упоминалось, имеет место то существенное различие, что благодаря резко отличающимся физико-химическим свойствам йодид-ионов от свойств ионов металлов и даже от свойств фторидов, хлоридов и бромидов их миграционная способность значительно выше, чем у других ионов.

Таким образом, при использовании йода как индикатора глубинного оруденения можно пользоваться как валовыми содержаниями, так и содержаниями подвижной фазы. Подвижная составляющая часто дает большую контрастность и протяженность, чем валовые содержания. Имеют место примеры, когда само наличие подвижной фазы йода является признаком оруденения.

Проводимые нами анализы на содержание иодид-иона являются качественными. Анализ проводится потенциометрическим методом на приборах типа рН-метр-иономер, производство НПП «ЭКОНИКС», Россия.

Йод — очень подвижный элемент. С точки зрения поискового элемента-индикатора это положительное качество, а с точки зрения аналитического определения — отрицательное.

Как видно из предлагаемого графика (рис. 2), с точками опробования рыхлых отложений через 200 м аномальные поля содержаний йода по рядовым пробам и контрольной партии совпадают на 90%, хотя сходимость количественных определений йода не превышает 65%.

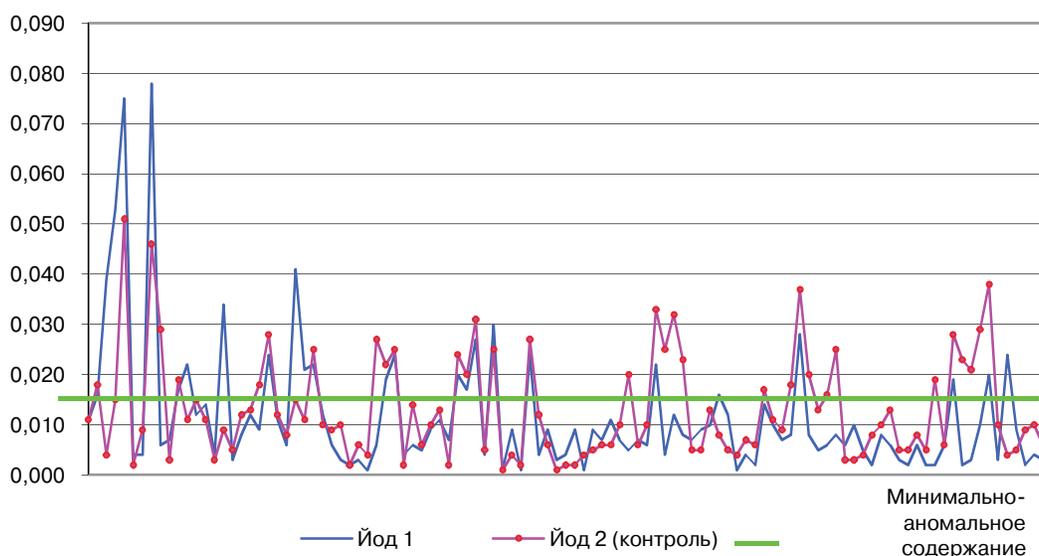


Рис. 2. График содержаний йода по рыхлым отложениям
(Казахстан, 2007 г.)

В качестве примера поведения йода над медно-порфировыми месторождениями можно сослаться на опубликованную нами статью «Геология и вторичные ореолы рассеяния северного участка Михеевского медно-порфирового месторождения» [2]. В ней рассматривались результаты геохимического картирования по рыхлым отложениям по северному флангу месторождения.

В строении месторождения принимают участие стратифицированные вулканогенные отложения верхнедевонско-нижнекаменноугольного (D_3-C_1) и вулканогенно-осадочные отложения нижнекаменноугольного возраста (C_1). Суммарная мощность этих отложений достигает 2,0—2,5 км.

К рыхлым образованиям отнесены перекрывающие породы кайнозойского возраста и продукты выветривания руд и вмещающих пород месторождения, возраст которых определен как мезозойский. В среднем мощность покровных отложений на месторождении составляет 5—10 м. Отложения представлены глинами, суглинками, гематитизированными песками.

Было пройдено четыре профиля через 200 м, выходящих за пределы рудного тела, общей длиной 9 км, с шагом опробования 200 м. Отбирались пробы рыхлых отложений с глубины 30 см (из-под зольного горизонта). Пробы анализировались спектральным атомно-эмиссионным приближенно-количественным анализом на 22 элемента (Cu, Zn, Pb, Ni, Co, Cr, V, Mo, Ag, Mn, As, Sb, W, Sn, Bi, Ba, Ti, Li, Y, Zr, P, B), и проводился спектро-химический анализ на йодит-ион.

В результате статистической обработки аналитических данных, анализа моноэлементных накладок, тренд-анализа было выявлено, что рудное тело сопровождается ярко выраженными ореолами меди и молибдена, оконтуренные с востока полиметаллическим ореолом. Отмечено, что аномальные содержания йода пространственно располагаются по границе медно-молибденового и полиметаллического ореолов.

В качестве другого примера ниже изложены результаты опытно-методической работы по оценке возможности применения йодометрии для поисков хромитовых руд в альпинотипных гипербазитах, проведенной автором (В.В. Дьяконовым) в период с 1999 по 2007 г. Традиционно считается, что для поисков хромитового оруденения геохимические исследования бессмысленны.

Основанием для постановки опытно-методической работы послужили два фактора:

— хорошие результаты применения йодометрии при поисках постмагматических рудных месторождений, полученные коллективом РУДН и другими исследователями на многочисленных объектах, включающих месторождения Au, Cu, Pb-Zn;

— ряд особенностей хромитовых месторождений, которые сближают их с месторождениями постмагматического генезиса. Это явная приуроченность к линейным зонам (на массиве Рай-Из к зонам СВ простирания); преимущественно жильная и линзовидная форма тел, часто с резкими контактами с вмещающими породами; оторочки яблочно-зеленых серпентинитов вокруг хромитовых тел, позволяющие предполагать, что транспортером рудного вещества были водные растворы.

Месторождение Центральное было выбрано в качестве объекта исследований. Результаты определения содержания подвижного йода приведены на рис. 3, 4.

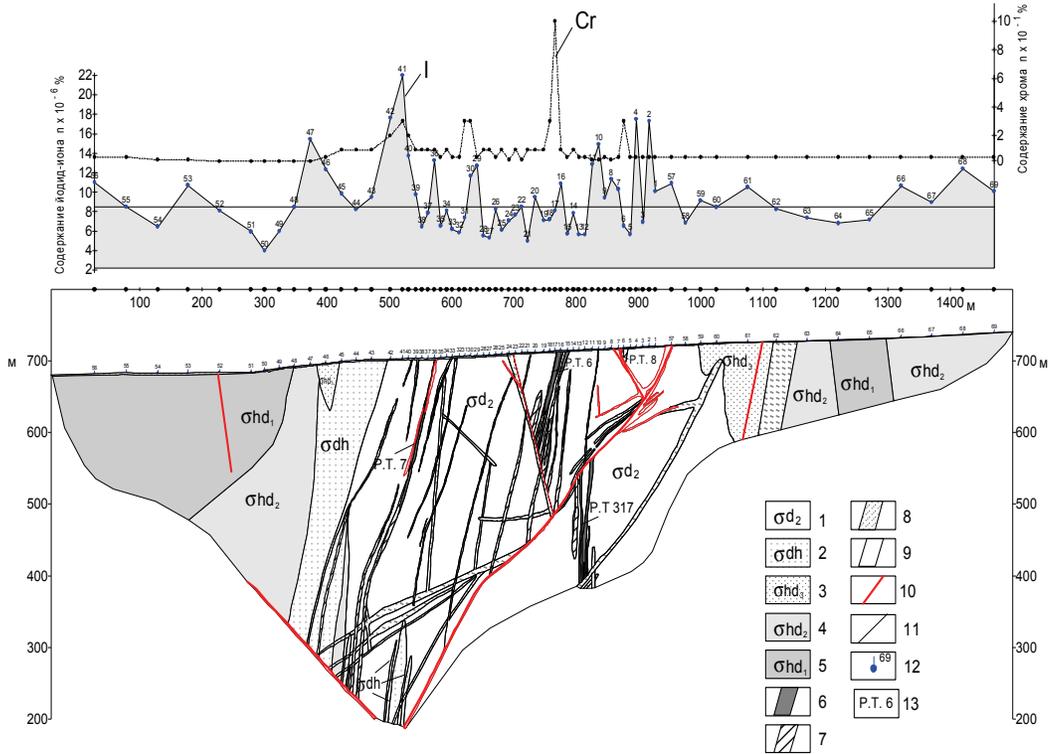


Рис. 3. Содержание йодит-иона и хрома по профилю VI месторождения Центральное:

1 — дуниты; 2—5 — нерасчлененный дунит-гарцбургитовый комплекс с дунитовой составляющей: 2. > 70%; 3. 30—70%; 4. 10—30%; 5. До 10%; 5—7 — тела хромитовых руд; 6 — сплошные и густовкрапленные; 7 — средне- и угловкряпленные; 8 — зоны петельчатой серпентинизации; 9 — серпентиниты лизардитовые; 10 — тектонические нарушения; 11 — геологические границы; 12 — места отбора проб и их номера; 13 — номера рудных тел

Как видно на рис. 3, график изменения содержания йодид-иона по линии опробования состоит из трех частей:

1) правая часть графика (пробы 58—69) характеризует участок, расположенный к юго-востоку от рудной зоны. Здесь наблюдается относительно стабильное, фоновое содержание подвижного йода, колеблющееся в пределах $7\text{—}12 \cdot 10^{-6}\%$;

2) средняя часть графика (пробы 12—39) характеризует рудную зону. В содержании йода здесь обнаруживаются резкие малоамплитудные колебания. Однако в целом эта область выделяется наиболее низким (ниже фонового) содержанием летучего йода. Эта часть графика отделена от смежных участков сравнительно узкими зонами с аномально высоким содержанием йода (пробы 2, 4 и 40—42), превышающем $20 \cdot 10^{-6}\%$;

3) левая часть графика (пробы 44—56) отвечает участку, расположенному к северо-западу от рудной зоны. Эта часть графика имеет сложное строение, сочетая особенности первых двух частей: крайний левый интервал, включающий пробы 53—56 сходен с первой, «фоновой» частью графика, а участок, примыкающей к рудной зоне (пробы 44—52) повторяет вторую, «рудную» часть графика в уменьшенном масштабе.

Таким образом, на основании проведенных исследований можно сделать вывод о наличии ореола подвижного йода вокруг хромитовых тел. Ореол носит зональный характер. Непосредственно вокруг хромитовых тел как выходящих на поверхность, так и «слепых», ореол имеет пониженные содержания подвижного йода, так называемую «йодовую дыру» (рис. 4). По мере удаления от рудных тел значения увеличиваются. По своему строению ореол аналогичен ореолам подвижного йода над рудами гидротермальных месторождений.

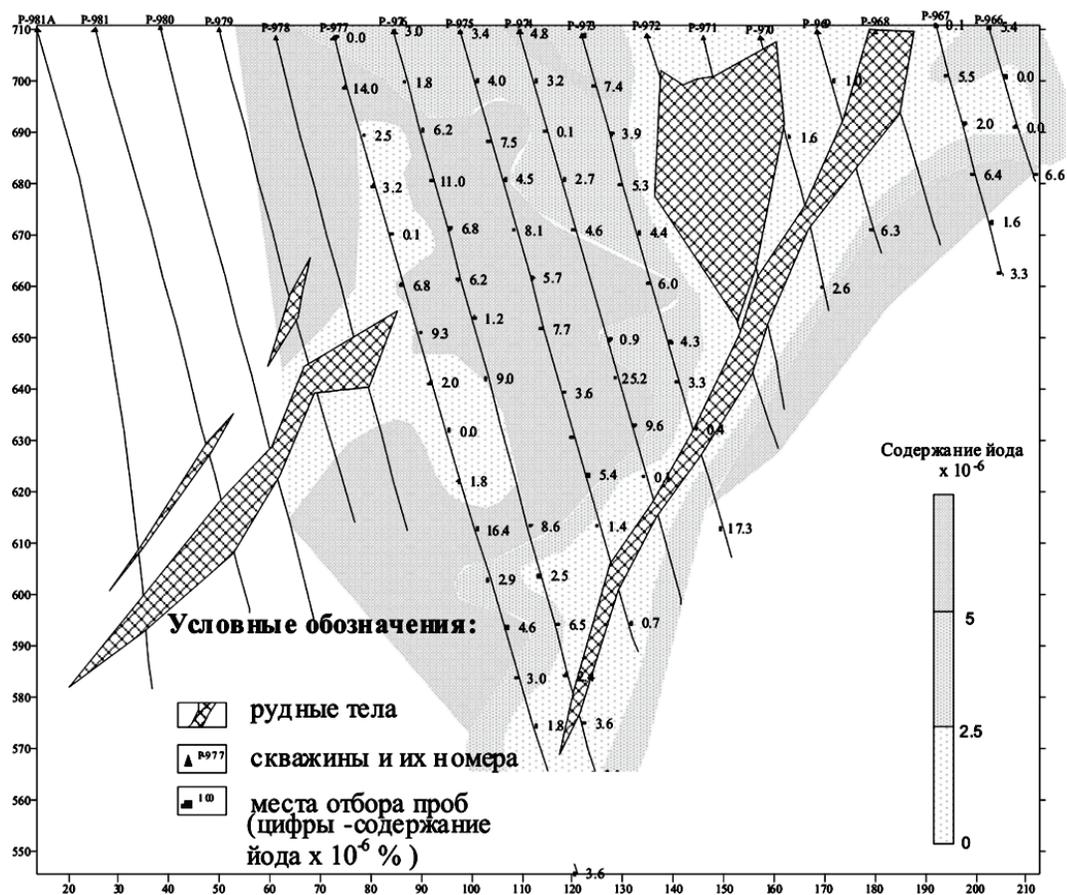


Рис. 4. Распределение содержаний йода в дунитах месторождения Центральное (профиль 40 а)

Таким образом, изложенный материал раскрывает сущность йодометрического метода поисков эндогенного оруденения и его перспективность.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Артисонов В.В. Методика геохимических поисков твердых полезных ископаемых. — М.: Недра, 1984. [Artisonov V.V. Metodika geokhimicheskikh poiskov tverdykh poleznykh isko-paemykh. — М.: Nedra, 1984.]
- [2] Котельников А.Е., Дьяконов В.В. Геология и вторичные ореолы рассеяния северного участка Михеевского медно-порфириового месторождения // Вестник РУДН. Серия «Инженер-

- ные исследования». — 2009. — № 1. — С. 43—47. [*Kotelnikov A.E., Diakonov V.V. Geologiya i vtorichnye oreoly rasseianiia severnogo uchastka Mikheevskogo medno-porfirovogo mestorozhdeniia // Vestnik RUDN. Seriya «Inzhenernye issledovaniia». — 2009. — № 1. — S. 43—47.*]
- [3] *Кривцов А.И., Мигачов И.Ф., Попов В.С.* Медно-порфиновые месторождения мира. — М.: Недра, 1986. [*Krivtsov A.I., Migachov I.F., Popov V.S. Medno-porfirovyue mestorozhdeniia mira. — M.: Nedra, 1986.*]
- [4] *Соловов А.П.* Справочник по геохимическим поискам полезных ископаемых. — М.: Недра, 1990. [*Solovov A.P. Spravochnik po geokhimicheskim poiskam poleznykh iskopaemykh. — M.: Nedra, 1990.*]
- [5] *Трофимов Н.Н., Рычков А.И.* Геохимические поиски рудных месторождений: Учебник для вузов. — М.: ПАИМС, 1998. [*Trofimov N.N., Rychkov A.I. Geokhimicheskie poiski rudnykh mestorozhdenii: Uchebnik dlia vuzov. — M.: PAIMS, 1998.*]

IODIMETRY METHOD OF ENDOGENOUS DEPOSITS SEARCH

**V.V. Diakonov, A.E. Kotelnikov,
V.E. Markov, E.E. Kotelnikov**

Department of Mineral Deposits, Engineering faculty
Peoples' Friendship University of Russia
Micklukho-Maklaya str., 6, Moscow, Russia, 117198

The article deals with the theoretical background for the application of iodometry search of endogenous deposits, particularly the behavior of iodine above the ore bodies. Given example of an integrated research of lithochemical secondary halos over the porphyry copper deposits and the possibility of using iodometry for chromite ore search.

Key words: geochemistry, iodometry, deposits search.