

А. С. ДУХАНИН (ООО «КАД-КОПИ Сервис»),
С. Г. АЛЕКСЕЕВ (ЗАО КЦ «РОСГЕОФИЗИКА»),
Н. П. СЕНЧИНА, О. Ф. ПУТИКОВ (СПГУ)

Подвижные формы нахождения металлов при электрохимическом воздействии на сульфидные минералы

Приведены результаты изучения электрохимических процессов на сульфидных минералах с возникновением подвижных форм нахождения металлов, способных мигрировать с газовыми потоками. Определены концентрации и фазовый состав подвижных компонентов (в том числе наночастиц). Показаны условия сорбции металлов при прохождении через горные породы. Дается оценка времени формирования струйного ореола рассеяния глубокозалегающего месторождения.

Ключевые слова: сульфидный минерал, электрохимический процесс, газовый поток, наночастица.

A. S. DUKHANIN (ООО «CAD-COPY Servis»),
S. G. ALEKSEEV (CJSC «ROSGEOPHYZIKA»),
N. P. SENCHINA, O. F. PUTIKOV (SPMU)

Mobile forms of metal speciation under electrochemical action upon sulfide minerals

Results of investigation of electrochemical processes using sulfide minerals with the emergence of mobile forms of metal speciation, able to migrate with gas streams are presented. Concentrations and phase composition of mobile components (including nanoparticles) have been determined. Conditions for the metals sorption when passing through rocks are shown. The estimate of the dispersion jet halo formation time for deep-seated ore is given.

Keywords: sulfide mineral, electrochemical process, gas stream, nanoparticles.

Для цитирования: Духанин А. С. Подвижные формы нахождения металлов при электрохимическом воздействии на сульфидные минералы / А. С. Духанин, С. Г. Алексеев, Н. П. Сенчина, О. Ф. Путиков // Региональная геология и металлогения. – 2021. – № 85. – С. 79–92.

Закономерности преобразования сульфидных минералов с переходом металлов в подвижное состояние крайне важны при анализе процессов рудо- и ореолообразования, а также в экологии [2–4; 12; 17–19]. Такие преобразования наблюдаются в различных условиях, но особенно интенсивно происходят в зоне гипергенеза при участии кислорода [18] и разделяются на окислительные (анодные) и восстановительные (катодные) реакции [15]. Характер протекающих на минералах реакций часто определяют значениями их электрохимических потенциалов. В табл. 1 приведены значения основных потенциалов анодных и катодных электрохимических реакций для некоторых сульфидных минералов, измеренные в лабораторных условиях.

Наиболее хорошо изучены анодные процессы. При возбуждении анодных процессов на халькопирите при потенциале 0,2 В примерно половина прошедшего электричества затрачивается на окисление серы [11]. Выходы по току, определяемые как отношения количества электричества, вынесенного ионами в раствор, к общему прошедшему через минерал, для меди и железа

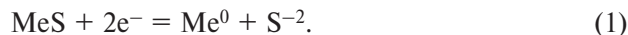
составляют в среднем соответственно 27 и 20 %, а при анодном растворении галенита свинца – 37 % [15]. При более высоких потенциалах (0,7 В и более) на поверхности минералов наблюдается разложение воды с образованием газообразного кислорода и ионов гидроксония [15].

Катодные реакции на сульфидных минералах изучены менее подробно. На эти процессы сильное влияние оказывает кислород окружающей среды, который восстанавливается

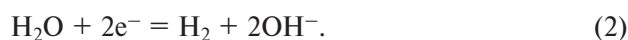
Таблица 1
**Наблюдаемые потенциалы (в вольтах)
 электрохимических реакций
 на некоторых сульфидных минералах [16]**

Минерал	Анодный процесс		Катодный процесс	
	Первый	Второй	Первый	Второй
Галенит	0,3	1,7	–0,75	–1,5
Пирит	0,6	1,2	–0,5	–1,3
Сфалерит	0,05	2,3	–1,2	–2,1
Халькопирит	0,2	0,7	–0,6	–1,4

до гидроксил-иона. Последующая стадия катодных процессов на сульфидных минералах по Ю. С. Рысу происходит при потенциалах до $-1,3$ В согласно схеме [15]:



Т. М. Овчинникова, изучая эту стадию катодного процесса на халькопирите, показала последовательное изменение поверхностного минерального состава вплоть до самородной меди через борнит – ковеллин – халькозин с появлением в растворе ионов двухвалентного железа [11]. При потенциалах в диапазоне от $-1,3$ до $-2,1$ В, наряду с указанной выше реакцией, начинается разложение воды с образованием газообразного водорода и гидроксил-иона.



Для изучения электрохимических процессов на электронно-проводящих минералах в естественном залегании был разработан контактный способ поляризационных кривых. Результаты наблюдений этим способом в различных регионах от Кольского полуострова до Урала, Средней Азии и Дальнего Востока показали соответствие потенциалов, наблюдаемых в полевых условиях, данным лабораторных опытов (табл. 1) [15], что свидетельствует об однотипности протекаемых электрохимических реакций в разнообразных геологических обстановках.

Несмотря на значительное количество публикаций, касающихся изучения процессов электрохимического преобразования сульфидных минералов, до сих пор остаются неясными концентрации металлов, появляющихся в формах нахождения, способных переноситься с потоками газов на значительные расстояния, размеры мигрирующих частиц, условия их перехода в закрепленное состояние. Цель настоящего исследования – изучение этих процессов в лабораторных условиях.

Лабораторные опыты. Методика работ. Опыты по изучению электрохимических процессов на сульфидных минералах проводились в специально изготовленной ячейке из фторопласта, имеющей длину 15 см и диаметр камер 5 см (рис. 1, 2).

В качестве объектов исследования были взяты основные минералы колчеданно-полиметаллических месторождений Рудного Алтая (галенит, халькопирит и сфалерит). Отбирались визуально мономинеральные образцы близкой к кубической формы с размером граней 2–4 см. Для хорошего электрического контакта на одну грань минерала гальванически наносился слой меди из раствора медного купороса. К полученной медной подложке припаивался провод для подключения к источнику электрического тока. Вся поверхность минерала с этим проводом, за исключением противоположной (рабочей) грани, заливалась эпоксидной смолой. Перед каждым опытом

рабочая поверхность минерала шлифовалась на стеклянном круге и тщательно промывалась дистиллированной водой. Площадь этой поверхности для всех образцов составляла 10–12 см². К сожалению, нам не удалось гальванически осадить медь на поверхность сфалерита. Поэтому электродные процессы изучались только на халькопирите и галените.

Подготовленные минералы (рис. 1, 3, 8) помещались в отдельные камеры ячейки (анодную и катодную), разделяющиеся между собой мембраной из растительного пергамента (рис. 1, 5). Ячейка закрывалась и через патрубки в ее верхней части заполнялась раствором электролита, в качестве которого применялся раствор хлорида натрия как основного компонента природных вод. С целью уменьшения растворимости газов, образующихся в ходе электрохимических процессов, использовался насыщенный раствор, который для удаления первоначально растворенных газов перед каждым опытом предварительно кипятили.

Чтобы задержать возможные капли жидкости, в патрубки ячейки вставлялись фильтры Петрянова с диаметром пор 10 мкм, а после них – трубчатые ампулы (рис. 1, 7) для отбора проходящих газов. Основное поглощение мигрирующих с газовыми потоками металлов осуществлялось в барботерах (рис. 1, 1), заполненных раствором однонормальной азотной кислоты и фильтрами Шотта для «разбивания» проходящих газов на мелкие пузырьки.

После сбора установки через минералы пропускать постоянный электрический ток заданной величины. Сила тока выбиралась с таким расчетом, чтобы на поверхности минералов возбуждались электрохимические процессы с образованием газообразных продуктов (возможных переносчиков металлов): на катоде – водорода, на аноде – окислов серы и кислорода.

Для измерения потенциалов протекающих электрохимических реакций использовались неполяризуемые хлорсеребряные электроды (рис. 1, 6), подведенные к рабочей поверхности минералов. С помощью шприца из трубчатых ампул (рис. 1, 7) отбирались газы для последующего хроматографического определения содержания кислорода, азота, водорода и углеводородов от метана до бутана.

В ряде опытов с халькопиритом для оценки размеров мигрирующих частиц перед барботером подключались камеры (рис. 1, 12) с наборами из четырех фильтров (трековых мембран, любезно предоставленных сотрудниками Курчатовского института) для поглощения аэрозольных частиц [20]. Диаметр пор фильтров последовательно уменьшался и составлял 2; 0,6; 0,05 и 0,02 мкм.

Во время изучения процесса образования подвижных форм металлов при прохождении газов через сульфидные минералы использовался куб из органического стекла (рис. 1, 13). Для подключения к установке в нижней части куба и на съемной верхней крышке имелись патрубки.

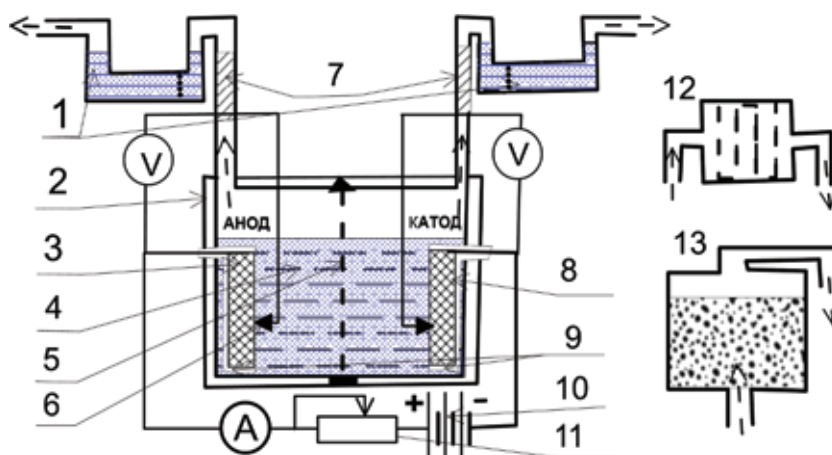


Рис. 1. Схема установки для изучения электрохимических реакций на минералах

1 – барботер – поглотительный сосуд с пористой пластиной и раствором кислоты; 2 – корпус ячейки; 3 – исследуемый сульфидный минерал – анод; 4 – рабочий электролит – раствор хлорида натрия; 5 – разделительная пергаментная мембрана; 6 – неполяризующиеся хлорсеребряные электроды для измерения потенциалов электрохимических реакций; 7 – трубочатые ампулы для отбора проб проходящих газов с фильтрами Петрянова в нижней части; 8 – исследуемый сульфидный минерал – катод; 9 – эпоксидная смола, покрывающая нерабочую поверхность минералов; 10 – источник постоянного тока – аккумулятор; 11 – стабилизатор тока. Дополнительные модули, подключаемые между барботером (1) и трубочатыми ампулами (7): 12 – камера с фильтрами для поглощения аэрозольных частиц с последовательным уменьшением диаметра пор по пути потока газов от 2 до 0,02 мкм; 13 – кубическая камера из органического стекла для размещения сульфидных минералов или цилиндра с кварцевым песком. Стрелками показано направление движения газообразных продуктов электрохимических реакций

Куб закреплялся на штативе и заполнялся соответствующим минералом (раздельно халькопиритом, галенитом или сфалеритом). Предварительно минералы дробились до фракции 1–2 см и просеивались через сито 0,5 см для удаления мелких частиц. Патрубок в нижней части куба соединялся с трубочатой ампулой катодной камеры ячейки (рис. 1, 7). Куб герметично закрывался верхней крышкой и заполнялся раствором хлорида натрия однонормальной концентрации. К патрубку на верхней крышке подсоединялся барботер. В качестве электродов в ячейке использовались пластинки платины. При пропускании электрического тока на катоде происходило разложение воды с образованием газообразного водорода по реакции (6).

При изучении сорбции подвижных форм металлов в процессе переноса через кварцевый песок в этот же куб (рис. 1, 13) вставлялся стакан из фторопласта высотой 10 см и внутренним диаметром 4 см, который заполнялся кварцевым песком с раствором требуемого электролита. В нижней части стакана имелся патрубок для подвода газа, а в крышке – для отвода. Перед каждым опытом стакан с песком и раствором электролита выдерживался в течение 24 ч, после чего включался между трубочатыми капсулами катодной камеры ячейки и барботером. В качестве катодного электрода как источника металлов использовался халькопирит.

Растворы барботеров, а также смывы с фильтров, проводимые однонормальной азотной кислотой, анализировались эмиссионным спектральным способом с индуктивно-связанной плазмой (аппаратура фирмы Jobin Yvon модель IY-70-II) на железо, медь и цинк с пределами обнаружения

соответственно 0,005, 0,005 и 0,01 ppm (г/т). Определение свинца проводилось атомно-абсорбционным способом аппаратурой ААС-3 с пределом обнаружения 0,002 ppm (аналитик Т. Н. Васильева), а концентраций газовых составляющих – хроматографическим способом анализа с использованием аппаратуры Х/1-80 при пределах обнаружения для H_2 , O_2 , CO_2 – $n \cdot 10^{-4}$ об. %, УВ – $2,7 \cdot 10^{-7}$ (аналитик А. Л. Павлов). Погрешность химико-аналитических работ не превышала 15 %. Достоверность опытов определялась путем проведения контрольных наблюдений, относительная погрешность определяемых масс в которых не превышала 20 %.

При пропускании электрического тока за счет электрохимических реакций разложения воды наблюдалось изменение рН растворов: в катодной камере значения рН увеличивались до 11–12, а в анодной – уменьшались до 3–4.

Перед началом опытов была проверена чистота установки и фильтров (рис. 1, 11). Для этого через ячейку, заполненную раствором хлорида натрия, с помощью электродов из платины пропускался электрический ток силой 20 мА в течение 167 ч. После пропускания тока анализировались смывы с фильтров и раствор барботера. Во всех растворах концентрации меди, цинка и свинца составляли 0,01 мг/т, железа – 0,025 мг/т. Указанные значения и были приняты за фоновые и вычитались из получаемых в растворах концентраций.

Для оценки полноты поглощения металлов в первых сериях опытов с каждой стороны ячейки ставились по два последовательно соединенных барботера. Было установлено, что в растворах вторых барботеров обнаруживались только фоновые содержания металлов.

Подвижные формы меди и железа при электрохимических процессах на халькопирите. В первой серии опытов с халькопиритом через ячейку пропускался электрический ток 40 мА в течение 75 ч. Через 2; 5,5; 25,5; 46,3; 70,5 ч пропускания тока обработанные барботеры заменялись новыми.

Сразу же после включения электрического тока на анодном электроде устанавливался потенциал 0,9 В, который в течение времени постепенно увеличивался до 1,1 В, а на катодном электроде — потенциал –1,1 В, изменяющийся до –1,4...–2 В. Фиксировалось прохождение пузырьков газа через раствор кислоты в барботерах, значительно более интенсивное при катодном, чем анодном процессе.

Зависимости количеств меди и железа, накапливаемых в растворах барботеров, от времени пропускания тока приведены на рис. 2. Учитывая значительные различия концентраций, получаемых в ходе катодных и анодных процессов, графики зависимостей представлены в различных масштабах. Для катодного — левая шкала, для анодного — правая.

В результате электрохимических реакций на халькопирите образуются медь и железо, способные мигрировать из водного раствора с потоками газов. Массы металлов, мигрирующих из катодной области, значительно больше, чем из анодной. Во всех случаях массы железа существенно превышают количества меди, хотя в формуле минерала наблюдается обратное соотношение их концентраций, равное 1:1,14. Вероятнее всего, это связано с тем, что при катодных процессах в растворе появляются дополнительно ионы железа [18].

Наиболее интенсивное образование подвижных форм нахождения металлов происходит в начальный период времени (до 6 ч). После 5 ч пропускания тока скорость накопления металлов уменьшается, что связано с пассивацией поверхности минералов. Поверхность халькопирита

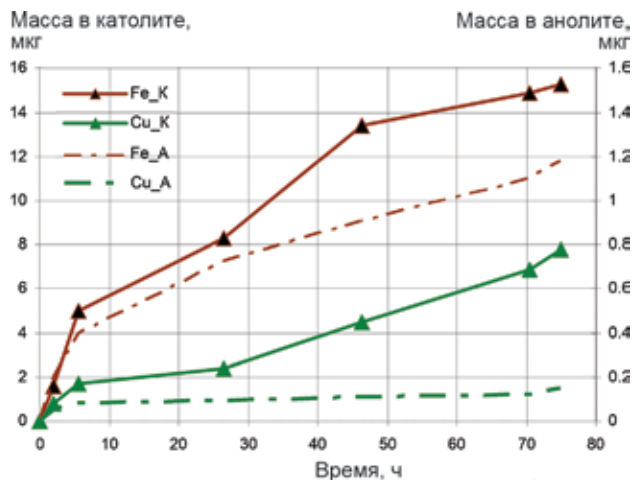


Рис. 2. Зависимости количеств меди и железа, анализируемых в растворах барботеров в ходе протекания катодных и анодных электрохимических реакций на халькопирите, от времени пропускания тока силой 40 мА. Индексы А и К — извлечение из анодной и катодной областей соответственно

после анодных реакций была покрыта толстым слоем осадков серого цвета, вероятно сульфатов и хлоридов, выступающих за начальную поверхность минерала. Такой же осадок был обнаружен и на дне анодной камеры. Поверхность халькопирита после катодных процессов стала шероховатой и приобрела серый цвет с сине-фиолетовыми пятнами (цвет ковеллина).

Для характеристики изменения содержания металлов во внешнем слое катодного образца после его многократной промывки в дистиллированной воде был проведен ионный микроанализ с использованием цериевого источника, электронной пушки и регистрацией масс-спектров. Исследования выполнены в ЗАО «Региональный аналитический центр Механобр Инжиринг аналит» с использованием вторично-ионного микроанализатора-микроскопа CAMECA IMS-4F. На рис. 3 приведена характеристика изменения содержания элементов (интенсивность — C/S) в зависимости от глубины минерала.

Содержание меди по глубине минерала остается постоянным. Вместе с тем в поверхностном слое минерала наблюдается увеличение концентрации железа, вероятно восстанавливаемого из раствора. Отмечается резкое повышение концентрации натрия, который встраивается в структуру минерала и не смывается дистиллированной водой.

Для оценки состава газообразных продуктов электрохимических реакций, получаемых при пропускании электрического тока, через интервалы времени 25,5 и 48 ч проводился отбор проб из трубчатых капсул ячейки б рис. 1 с последующим хроматографическим анализом (табл. 2).

В процессе пропускания электрического тока в катодном пространстве увеличивается концентрация водорода и уменьшается — азота. Содержание кислорода остается практически без изменений. В продуктах анодных реакций наблюдается уменьшение концентраций азота, кислорода, хотя последний и должен образовываться в ходе разложения воды. Отмечается уменьшение суммарной объемной плотности регистрируемых газов. Вероятнее всего, это объясняется образованием на анодном электроде газообразных соединений серы, содержание которых определялось качественно.

При пропускании электрического тока отмечено повышение концентраций этана с $3,3 \cdot 10^{-3}$ до $1,6 \cdot 10^{-2}$ % и этилена с $3,8 \cdot 10^{-3}$ до $7,6 \cdot 10^{-2}$ %, возможно связанного с выделением их из фторопласта ячейки в слабокислом растворе. Эти концентрации являются крайне незначительными и не сказываются на протекании электрохимических процессов. Наличие других анализируемых углеводородных газов (метана, пропана и бутана) не зафиксировано.

Подвижные формы свинца при электрохимических процессах на галените. Следует отметить, что применяемый в качестве электролита раствор хлорида натрия неблагоприятен для подвижных форм нахождения свинца, так как в нем

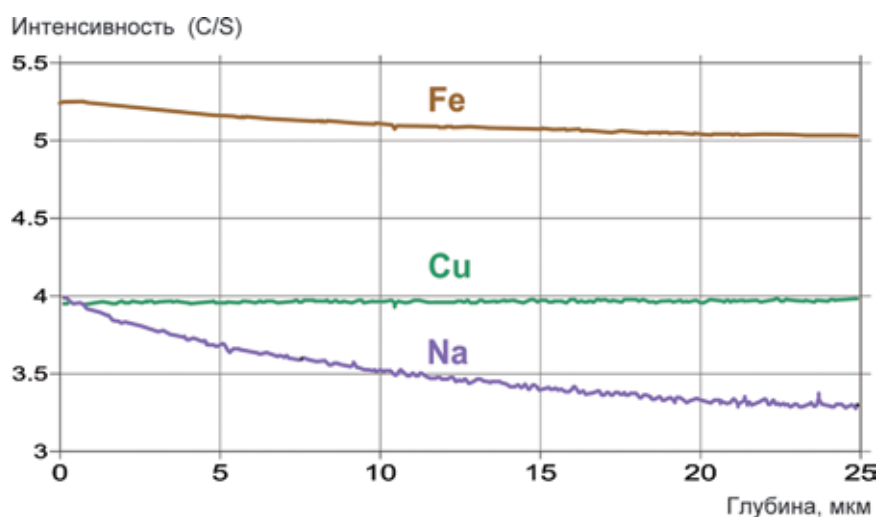


Рис. 3. Изменение концентрации металлов (показанной в качестве интенсивности C/S) по глубине образца халькопирита после катодной поляризации в растворе хлорида натрия

образуется малорастворимое в воде соединение хлорида свинца.

С целью оценки воспроизводимости получаемых результатов в первой серии опытов были проведены два параллельных эксперимента при силе тока 40 мА. Учитывая полученные результаты на халькопирите (значительно большие массы подвижных форм нахождения металлов при катодных процессах), образцы галенита подключались только к отрицательному полюсу источника тока. Электродный потенциал галенита изменялся от $-0,75$ В (в начальный момент времени) до $-1,5$ В (через полчаса после начала опыта), что соответствовало прохождению двух реакций при потенциалах $-0,7$ и $-1,4$ В. Известно, что при значениях потенциалов $-1,3...-1,5$ В происходят процессы разложения воды с образованием газообразного водорода. В барботерах фиксировалосьхождение пузырьков газа через раствор кислоты.

Замена барботеров с определением в растворах содержаний свинца производилась через интервалы времени 24, 72, 144 и 170 ч после начала пропускания тока. Зависимости масс накапливаемого свинца от времени пропускания тока приведены на рис. 4.

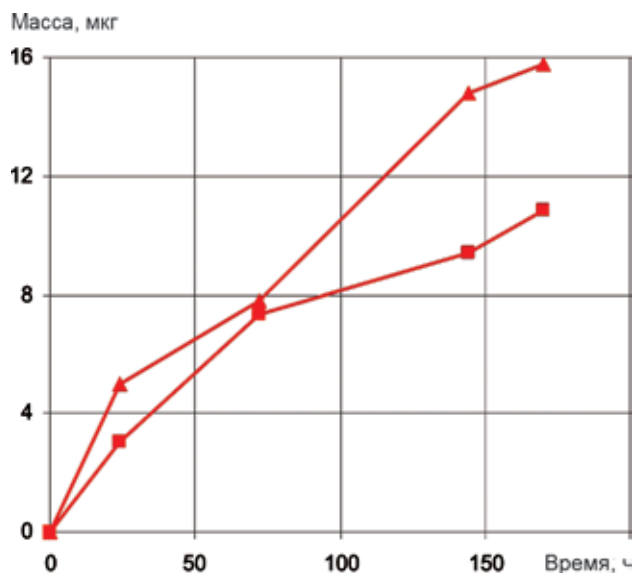


Рис. 4. Зависимости количества свинца в ходе протекания катодных электрохимических реакций на галените, анализируемого в растворе барботера, от времени пропускания тока 40 мА в двух параллельных опытах

Таблица 2

Содержания газов в трубчатых капсулах ячейки (рис. 1, 7) при пропускании через образцы халькопирита постоянного электрического тока 40 мА

Номер опыта	Время пропускания тока, ч	Анодная камера				Катодная камера			
		Содержания, об. %							
		N ₂	O ₂	H ₂	Сумма	N ₂	O ₂	H ₂	Сумма
Перед опытом	0	78,1	20,9	$5 \cdot 10^{-4}$	99	78,1	20,9	$5 \cdot 10^{-4}$	99
1	25,5	72,7	18,0	$1 \cdot 10^{-3}$	90	72,7	22,0	5,6	99,3
2	48	68,0	16,0	$1 \cdot 10^{-3}$	84	69,0	20,7	8,3	98

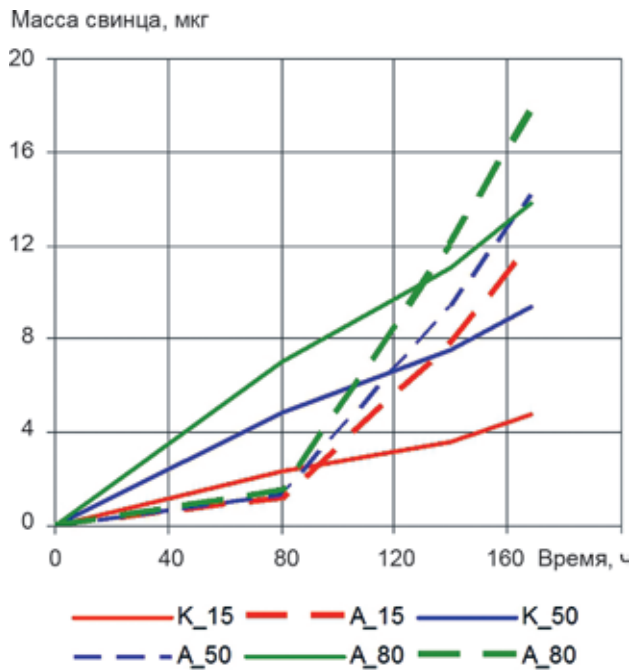


Рис. 5. Зависимости масс свинца, анализируемого в растворе барботера, от времени пропускания электрического тока. Индексы К, А – соответственно для свинца, получаемого в ходе катодного и анодного процессов. Цифры после индекса – сила электрического тока (мА)

При действии электрического тока на галенит в катодной области протекают электрохимические процессы, приводящие к появлению подвижных форм свинца, мигрирующих от минерала через раствор и растворяющихся в кислоте барботера. Относительная погрешность извлекаемых масс свинца не превышает 20 %.

Во второй серии опытов с галенитом изучались зависимости получаемых количеств подвижных форм свинца от времени в ходе как катодных, так и анодных реакций при силах тока 15, 30 и 50 мА (рис. 5).

В процессе катодных реакций наблюдается практически линейная зависимость получаемых количеств свинца от времени пропускания электрического тока (сплошные линии). С увеличением времени возрастают и массы накапливаемого свинца.

Во время анодных реакций на начальных этапах пропускания электрического тока (до 80 ч) отмечаются меньшие массы подвижных форм свинца, чем катодных. Наблюдается и меньшее выделение газа в барботерах, чем в ходе катодных процессов. После этого происходит резкое увеличение масс накапливаемого свинца. В это же время отмечается и увеличение потенциалов электрохимических реакций с более интенсивным газовыделением в барботерах. Вероятнее всего, это связано с интенсивным разложением воды на галените с выделением газообразного кислорода.

Распределение подвижных форм меди и железа из халькопирита по размерам частиц. В этой серии опытов изучалось распределение мигрирующих

Таблица 3

Массы меди и железа, мигрирующие в ходе пропускания электрического тока через халькопирит, задержанные на аэрозольных фильтрах с различными диаметрами пор и поглощенные в барботерах

Время опыта и сила тока	Размер пор фильтра, мкм	Анодная камера		Катодная камера	
		Масса, мкг			
		Cu	Fe	Cu	Fe
400 ч 30 мА	2,0	0,01	0,32	0,1	7,0
	0,6	0,01	0,28	0,7	5,1
	0,05	0,03	0,31	0,2	1,1
	0,02	0,02	0,32	0,1	4,7
	Барботер	0,12	0,44	9,6	2,4
	Сумма	0,30	1,67	10,7	20,3
160 ч 5 мА	2,0	0,005	0,155	0,007	0,16
	0,6	0,005	0,1	0,007	0,1
	0,05	0,007	0,09	0,0065	0,3
	0,02	0,005	0,18	0,008	0,2
	Барботер	0,036	0,35	0,54	0,16
	Сумма	0,06	0,88	0,57	0,92

меди и железа по размерам частиц. К ячейке подключались камеры (рис. 1, 12), имеющие фильтры для поглощения аэрозольных частиц с последовательным уменьшением диаметра пор от 2 до 0,6; 0,05 и 0,02 мкм. Было проведено два опыта с токами 30 и 5 мА и продолжительностью 400 и 160 ч соответственно. Массы металлов, задержанных на фильтрах, а также прошедших через них и поглощенных в барботерах, приведены в табл. 3.

Общая масса мигрирующего железа, как и в предыдущих опытах, превышает количество меди. При этом железо поглощается на фильтрах в больших количествах, чем медь. Наиболее наглядно это можно проиллюстрировать на графиках зависимостей относительных масс задержанных металлов от размера пор фильтров (рис. 6).

Приведенные на рис. 6 данные показывают, что доля подвижных форм меди, образующейся в ходе катодных процессов, при токе 30 мА составляет 87 % от общего количества, а при токе 5 мА возрастает до 95 %. Подвижное железо более равномерно распределено по фракциям. При электрическом токе 30 мА через фильтр 0,02 мкм проходит 11 % железа, а при токе 5 мА уже 17 %. В ходе анодных процессов доля меди, поглощенной в барботере при токе 30 мА, составляет 40 %, при токе 5 мА увеличивается до 62 % от общего количества. Отмечается тенденция к уменьшению размера мигрирующих частиц при сокращении плотности действующего тока.

Полученные данные на халькопирите и галените показывают, что в результате электрохимических

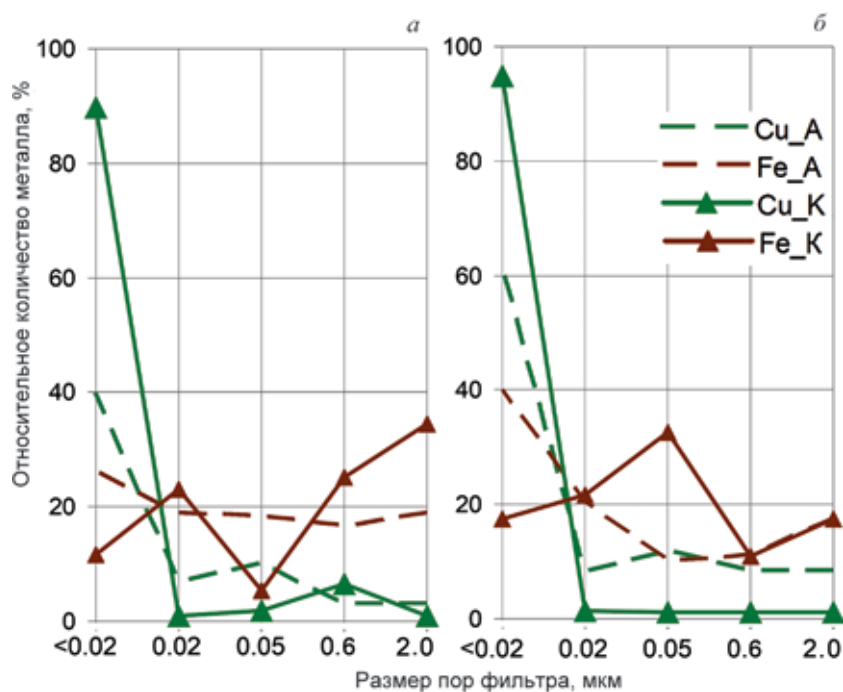


Рис. 6. Распределение количеств меди и железа (в процентах от общей мигрирующей массы) по размеру частиц при условиях проведения опытов *а* – 30 мА, 400 ч и *б* – 5 мА, 160 ч в барботере (диаметр частиц < 0,02 мкм)

Усл. обозн. см. на рис. 2

реакций на сульфидных минералах образуются металлы, способные мигрировать с газовыми потоками с размером менее 0,02 мкм. Из общего количества мигрирующего металла, образовавшегося в ходе катодного процесса, более 95 % меди и 65 % железа относятся к классу наночастиц (размер менее 100 нм). Электрохимический способ получения наночастиц при катодной поляризации металлов известен [9]. Результаты опытов показывают, что такой процесс может происходить и на поверхности рудных объектов в естественном залегании. При этом в окружающей среде появляются наночастицы металлов в состоянии, которое может быть названо квазигазообразным (КГС) [5].

Образование подвижных форм нахождения металлов в КГС при прохождении газов через образцы сульфидных минералов. В ходе лабораторных опытов проводилось пропускание водорода через раздробленные сульфидные минералы, помещаемые в куб (рис. 1, 13). Водород получался в ходе электрохимического разложения воды на платиновом катодном электроде. Сила пропускаемого тока составляла 45 мА, что обеспечивало скорость прокачки водорода 0,02 л/ч. В процессе пропускания водорода определялись массы металлов, накапливаемые в барботерах. Графики зависимостей масс получаемых металлов от объема пропущенного водорода приведены на рис. 7.

Наиболее высокие скорости образования металлов наблюдаются в начальные интервалы времени пропускания водорода. При этом, как и в ходе электрохимического воздействия на халькопирит, железо извлекается в больших

количествах, чем медь. С увеличением времени пропускания водорода скорости образования металлов в КГС уменьшаются, а после 60 ч примерно стабилизируются на более низком уровне, чем в начальный интервал времени.

Любопытно сопоставить между собой данные по образованию подвижных форм нахождения при электродных реакциях и пропускании водорода через минералы. На рис. 8 приведены зависимости масс меди и железа, получаемые при катодном процессе на халькопирите и пропускании водорода через этот же минерал, от объема прошедшего водорода. Для электродных процессов объем водорода рассчитывался в предположении, что все количество электричества расходуется на образование газообразного водорода при разложении воды.

Для меди в КГС, получаемой из халькопирита при электродных процессах и пропускании газообразного водорода через образцы, наблюдаются практически равные количества. Для железа большие количества образуются в ходе электродного процесса. Это может быть связано со своеобразием катодных реакций на халькопирите, когда в окружающий минерал раствор переходит избыточное количество ионов железа.

Аналогичные зависимости для галенита приведены на рис. 9.

Для галенита в ходе катодных процессов масса образующегося свинца в 5–6 раз больше, чем при пропускании через раздробленный галенит водорода. Зависимости масс извлекаемого свинца от объема прошедшего водорода (практически от количества электричества, прошедшего через

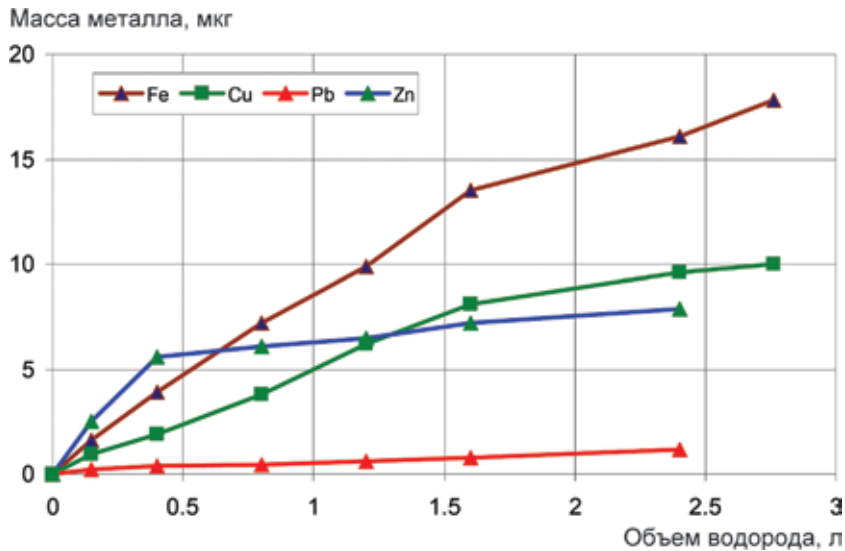


Рис. 7. Зависимости количества металлов в КГС (железа и меди из халькопирита, свинца из галенита и цинка из сфалерита) от объема газообразного водорода, проходящего через раздробленные минералы

минерал) показывают, что наибольшие массы этого металла наблюдаются при минимальном токе (15 мА). При токах через минерал 30 и 50 мА эти зависимости практически совпадают, подтверждая, что эффективность процесса появления металлов в КГС, определяемая как выход по току, увеличивается с уменьшением плотности воздействующего электрического тока.

Перенос меди и железа в КГС из халькопирита в кварцевом песке. В этой серии опытов изучалась сорбция металлов в подвижных формах нахождения при их прохождении через кварцевый песок

(фракция менее 0,1 мм). Химически чистый кварцевый песок был получен в Государственном оптическом институте (ГОИ) и отобран как наиболее чистый по содержанию меди и железа. В естественном кварцевом песке с берега Финского залива и из карьеров наблюдались более высокие содержания этих металлов.

Перед началом опыта в кислотном смыве с кварцевого песка (однонормальная азотная кислота) определялись концентрации меди и железа. После завершения эксперимента также осуществлялся кислотный смыв и по разности полученных и первичных значений определялась масса металла, сорбированного в песке за время опыта.

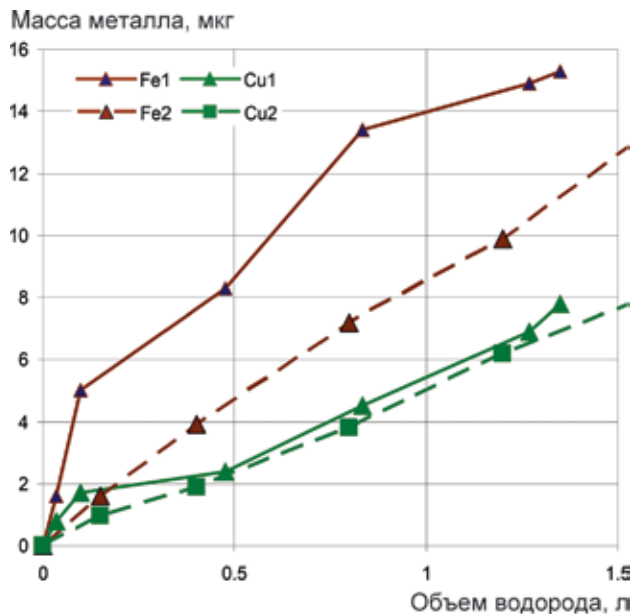


Рис. 8. Зависимости количества подвижных форм меди и железа в КГС от объема прошедшего газообразного водорода для халькопирита. В названиях элементов индексы 1 – металл, полученный при электродном процессе, 2 – при пропускании газообразного водорода через образцы халькопирита

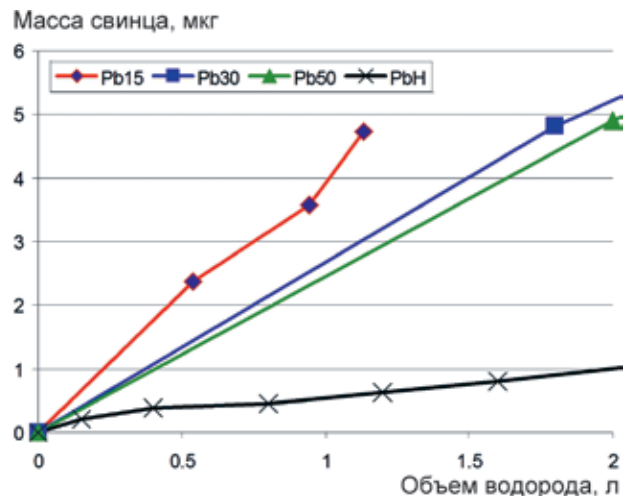


Рис. 9. Зависимости количества свинца в КГС от объема прошедшего газообразного водорода для галенита. Индексы в условных обозначениях свинца 15, 30 и 50 – токи через галенит в мА, Н – массы свинца, получаемые при пропускании газообразного водорода

Массы меди и железа, сорбированные в кварцевом песке и накопленные в барботерах с объемами пропущенного водорода

Время пропускания тока, ч	Расчетный объем водорода, л	Количество кварцевого песка, мкг							
		чистого				с раствором хлорида магния			
		в барботере		в песке		в барботере		в песке	
		Cu	Fe	Cu	Fe	Cu	Fe	Cu	Fe
0	0	0	0	4,3	6,5	0	0	4,3	6,5
3,5	0,055	0	0,13			0,55	0,9		
24	0,38	0	0,52			0,8	0,9		
48	0,75	0	0,91			0,95	1,3		
72	1,13	0	0,91			1,05	1,42		
125	1,96	0	0,91			1,15	1,57		
144	2,26	0	1,31	10,2	12,5	1,27	1,63	5,2	7,2
Масса металла, мкг		0	4,7	5,9	6	5,8	7,7	0,9	0,7

В качестве катода (источника металлов) использовался подготовленный образец халькопирита. Было проведено два опыта, в каждом из которых при токе 30 мА экспозиция составляла 144 ч. Через различные промежутки времени проводилась смена барботеров, в которых определялись концентрации меди и железа.

В первом опыте кварцевый песок заливался дистиллированной водой. При этом раствор приобретал кислую реакцию (значение рН составляло 3,8 и сохранялось постоянным в течение опыта). Во втором опыте кварцевый песок насыщался раствором хлорида магния однонормальной концентрации (значение рН раствора в начале опыта составило 6,5, после завершения – 6,2). После окончания каждого опыта проводился кислотный смыв с кварцевого песка, в котором также определялись концентрации меди и железа. Массы меди и железа как накопленные в барботерах, так и сорбированные в кварцевом песке приведены в табл. 4. Там же приведены расчетные значения объема водорода, образующегося при катодном разложении воды в ходе электродного процесса на халькопирите.

Из данных таблицы следует, что общая масса КГС меди и железа в первом опыте составила 5,9 и 10,7 мкг соответственно, во втором – 6,7 и 8,4 мкг, а это коррелируется с относительной погрешностью для меди 6 и железа 12 %.

В чистом кварцевом песке (рН = 3,8) наблюдается сорбция подвижных форм нахождения меди и железа. В песке поглощается около 57 % поступающего из халькопирита железа (6 из 10,7 мкг) и практически 100 % меди. В этом случае наблюдается некоторая аналогия с поглощением металлов в растворе кислоты барботера.

При добавке к кварцевому песку раствора хлорида магния (рН = 6,5) поглощается уже 8,3 % железа (0,7 из 8,4 мкг) и 13 % меди (0,9 из 6,7 мкг). Вероятнее всего, уменьшение

поглощения связано с блокированием магнием центров сорбции кварца. При этом во время пропускания тока наблюдается уменьшение рН водной вытяжки из кварца с 6,7 до 6,2 единиц, что также отмечается при образовании ореолов рассеяния [23] и описано нами ранее [6].

Пример расчета струйного ореола. В качестве практической иллюстрации полученных данных можно рассмотреть процесс формирования струйного ореола на примере Захаровского колчеданно-полиметаллического месторождения, расположенного в Рубцовском рудном районе Алтайского края.

Участок месторождения сложен вулканогенно-осадочными отложениями средне-верхнедевонского возраста (рис. 10) и перекрыт рыхлыми аллохтонными отложениями неогена мощностью до 110 м [8]. Общие запасы металлов в рудах Захаровского месторождения по категории С₁ составляют меди, свинца и цинка соответственно 57, 162 и 260 тыс. т. Сфалерит и пирит в рудах находятся примерно в равных количествах. В верхней части месторождения развита зона окисления, максимальная глубина нижней границы которой составляет 133 м, а масса окисленных руд – 15 % от общих запасов месторождения [7].

На детализационной площади (рис. 10, 3 в районе разведочного профиля XIII) нами была проведена атмосферическая съемка [6] с прокачкой почвенного воздуха через фильтр с диаметром пор 0,5 мкм (для удаления аэрозольных частиц) и последующим поглощением металлов в барботере с одноосновной азотной кислотой. Непосредственно над головой рудного тела была зафиксирована аномалия шириной 20 м и интенсивностью по меди и свинцу соответственно 100 и 32 нг/м³ при фоновых содержаниях 40 и 11 нг/м³. Литохимических ореолов меди и свинца в почвах по этому профилю не зафиксировано.

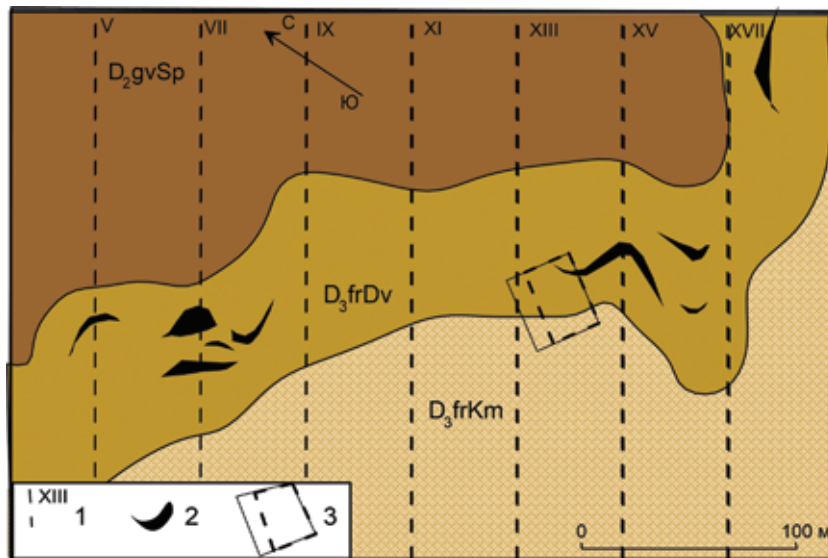


Рис. 10. Схематическая геологическая карта Захаровского месторождения по [8] с контуром площади детализационных работ

1 – геологоразведочные профили и их номера; 2 – рудные тела, выходящие на уровень эрозионного среза; 3 – контур площади детализационных работ

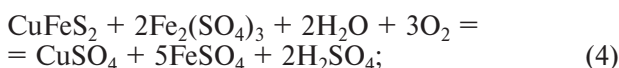
В ходе ранее проведенных исследований доказана способность миграции металлов с газовыми пузырьками [13; 14; 16]. Общий газовый поток на дневной поверхности состоит из региональной (глубинная дегазация Земли) и локальной (зона окисления сульфидных руд, месторождения УВ и др.) составляющих. Можно предположить, что наибольшую роль в переносе будут играть газы, плохо растворяющиеся в водных растворах: метан, водород и др. Усредненный поток метана в земной коре насчитывает с квадратного километра территории около $2 \text{ м}^3/\text{год}$ [22]. Примерно в эквивалентных количествах мигрирует и водород [10]. Учитывая, что площадь месторождения – $0,16 \text{ км}^2$, годовой поток метана и водорода – $0,64 \text{ м}^3$.

На сульфидных месторождениях локальные потоки газов возникают при окислении рудных минералов. Связь зоны окисления с источником газообразования известна давно и подробно описана в работах академика С. С. Смирнова [18]. Основные реакции, протекающие при окислении сульфидов, для:

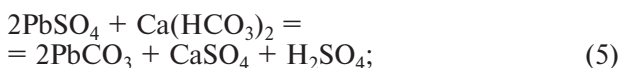
пирита



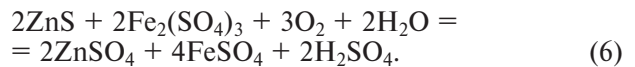
халькопирита



галенита $\text{PbS} + 2\text{O}_2 = \text{PbSO}_4$ и далее в присутствии карбонатов



сфалерита



В процессе окисления руд выделяются сероводород (H_2S), сернистый газ (SO_2), водород (H_2), а также серная кислота, которая при наличии карбонатных пород приводит к образованию углекислого газа по реакции:



При расчете в качестве локального будем учитывать только поток углекислого газа, получаемого по реакции 7, так как потоки других образующихся газов определять достаточно сложно. Следует указать, что концентрации углекислого газа на ряде месторождений Алтайского края прямо коррелируют с содержаниями металлов в струйных ореолах [6]. При этом в водных растворах с высокой концентрацией солей (рудные воды Захаровского месторождения) и повышенной температурой растворимость углекислого газа уменьшается.

В табл. 5 последовательно определены массы окисленных металлов (как указывалось выше, 15 % от запасов), образующейся серной кислоты в соответствии со стехиометрией реакций (3, 4, 5, 6), углекислого газа (реакция 6) и его объем (при нормальных условиях).

Расчетный объем углекислого газа составил $39 \cdot 10^6 \text{ м}^3$. Предполагая, что руды были перекрыты отложениями девона и карбона, а процесс их денудации с образованием коры выветривания начался в раннем палеогене (66 млн лет), можно оценить ежегодный объем образующегося углекислого газа, который составит $39 \cdot 10^6 / 66 \cdot 10^6 =$

Таблица 5

**Расчет объема углекислого газа,
образовавшегося при окислении рудного тела № 1
Захаровского месторождения**

	Металл				Σ
	Fe	Cu	Zn	Pb	
Масса металла в рудном теле, кг·10 ⁶	260	57	260	162	739
Масса окисленного металла (15 % от 2), кг·10 ⁶	39	9	39	24	111
Масса серной кислоты, кг·10 ⁶	68	27	58	22	175
Масса углекислого газа, кг·10 ⁶	30	12	26	10	78
Объем углекислого газа, 10 ⁶ м ³	15	6	13	5	39

= 0,59 м³/год. Суммарный расчетный годовой объем водорода, метана и углекислого газа, мигрирующих вверх, насчитывает 1,23 м³.

По данным рис. 8, каждый кубометр газа способен перенести 5 мг металла. Таким образом, за год образующийся газ может перенести 6,2 мг, а за 66 млн лет – 400 кг металла.

Представляет интерес оценить время, за которое этот газ способен образовать струйный ореол в надрудной толще пород над головной частью рудного тела. Объем этих пород насчитывает 1,7 · 10⁶ м³ (800 · 30 · 110 м). В этом объеме поровое пространство с газом составляет не более 10 % или 0,17 · 10⁶ м³.

Концентрации меди в газовом ореоле Захаровского месторождения, определяемые как разность между минимально аномальной (100 нг/м³) и фоновой (40 нг/м³) содержаниями, составляют 60 нг/м³ [6]. Для заполнения указанного выше объема (0,17 · 10⁶) до равномерного распределения в нем металла с концентрацией 60 нг/м³ необходимо 10 мг металла. При интенсивности годового потока в 6,2 мг потребуется полтора года. Полученные данные показывают сравнительно небольшое в геологическом плане и необходимое время для формирования струйного ореола подвижных форм нахождения металлов. Приведенный расчет является ориентировочным и не учитывает некоторые аспекты формирования наложенных ореолов.

Во-первых, миграция металлов и газов от рудных тел к дневной поверхности происходит не одним общим потоком, а отдельными струями диаметром в несколько метров, расширяющимися вблизи дневной поверхности [6]. Концентрации металлов в этих струях будут возрастать по отношению к их равномерному распределению во всем пространстве горных пород.

Во-вторых, скорость накопления осадков составляет от сотых долей до первых миллиметров в год [1]. Отсюда и металлам не надо проходить через всю толщу пород, а в год преодолевать только этот сравнительно тонкий слой.

В-третьих, для расчета ореолов необходимо иметь более точные данные о потоках газов, которые могут резко увеличиваться в тектонически активных зонах, связанных с месторождениями полезных ископаемых.

Полученные результаты позволят наметить направления дальнейших работ по изучению механизмов возникновения как первичных, так и вторичных ореолов рассеяния с последующей миграцией металлов с газовыми потоками.

Выводы. При протекании анодных и катодных электрохимических процессов на поверхности сульфидных минералов наблюдается переход металлов в окружающее пространство с последующей их миграцией с газовыми потоками. Отмечается соответствие составов минералов и металлов в формирующихся потоках, однако стехиометрические соотношения между ними нарушаются. В халькопирите содержание меди больше, чем железа, в то время как масса железа в подвижных формах превышает массу меди.

Мигрирующие металлы переносятся в формах нахождения, имеющих в основном размеры наночастиц. Например, значительная масса меди (90–95 %) и железа (15–20 %) из халькопирита мигрирует в частицах размером менее 20 нм. Такие частицы способны проходить через пористые среды, а форма нахождения вещества может быть названа квазигазообразным состоянием. С уменьшением плотности воздействующего электрического тока относительная доля частиц с меньшими размерами увеличивается.

Соотношение количеств металлов в КГС, образующихся в ходе катодных и анодных реакций, изменяется в зависимости от плотности воздействующего электрического тока. При малых плотностях в ходе катодных процессов наблюдаются большие концентрации металлов в КГС, чем при анодных, несмотря на то, что как раз в последних осуществляется непосредственный переход металлов из минералов в раствор в виде ионов. Это свидетельствует о том, что основной причиной образования металлов в КГС является наличие газообразных соединений. В катодном процессе происходит разложение воды с образованием газообразного водорода. С увеличением плотности тока возрастает относительное количество образующегося на аноде кислорода и массы металлов в ходе анодного и катодного процессов становятся сравнимыми.

Металлы в КГС возникают при прохождении газов (водорода) через сульфидные минералы. При начальной прокачке газа из исследованных минералов наибольшие массы наблюдаются для цинка из сфалерита. При прохождении газов через халькопирит массы железа примерно в полтора раза превышают содержание меди. Значительно меньшие количества свинца в КГС отмечаются при прохождении газов через галенит, что свидетельствует о большей устойчивости этого минерала в хлоридных растворах.

Сравнивая зависимости количеств металла в КГС от объема прошедшего водорода, можно заметить, что при электродных процессах наблюдаются большие массы железа из халькопирита и свинца из галенита, чем в процессе простого пропускания газов через эти минералы. В свою очередь количества меди в указанных выше процессах совпадают.

Экспериментально показана зависимость количеств подвижных форм нахождения металлов, проходящих через раздробленные горные породы, от свойств этих пород, в частности от значений рН. В породах с низким значением рН = 3,8 наблюдается почти полное поглощение меди и потери до 90 % железа. Через кварцевый песок, насыщенный раствором хлорида магния (рН = 6,5), в той же геометрии проходит 85 % подвижных форм нахождения меди и 92 % – железа.

Полученные данные показывают возможность формирования наложенных ореолов струйного типа в результате протекания электрохимических процессов на рудных телах и простого воздействия газов на сульфидные минералы. В процессе миграции металлы осаждаются на геохимических барьерах, что может привести к образованию «оторванных» ореолов на горизонтах сорбции. Такие ореолы могут возникнуть как в коренных породах, так и в аллохтонных отложениях.

Глубинная литохимическая съемка при наличии аллохтонных отложений большой мощности обычно проводится только до фундамента. При отсутствии аномальных содержаний в коренных породах выявленные в различных горизонтах повышенные содержания металлов часто признаются бесперспективными, как это было на Захаровском месторождении в 1960 г. [21]. При интерпретации геохимических данных следует учитывать возможность формирования таких «оторванных» ореолов от рудных тел, в том числе и в слепом залегании.

При полевых работах в комплексе с методами селективного определения концентраций конкретных форм нахождения металлов следует измерять предложенные Джеральдом Говеттом физико-химические характеристики почв (рН, Eh, электропроводность) [23] с выявлением газов (водорода, углекислого газа, метана и др.). Это позволит исключить часть техногенных аномалий и более точно прогнозировать наличие глубокозалегающих руд.

Предлагается обратить внимание на более детальное изучение закономерностей протеканий катодных электрохимических процессов [9]. Это позволит не только изменять структуру минерала, внедряя в него элементы-примеси, например натрий в халькопирит (см. рис. 3), но и синтезировать его искусственно, выбирая состав электролита и режимы электрического воздействия. При этом в минерал можно внедрять не только ионы металлов, но и разнообразные комплексные соединения.

С экологической точки зрения данные по распределению металлов в КГС по размеру частиц показывают необходимость более внимательного отношения к методике измерения их концентраций в атмосферном воздухе. Согласно принятой в настоящее время методике, улавливающие частицы 0,34 мкм и более производят осаждение металлов на фильтрах типа АФА*. Полученные результаты опытов (см. табл. 3 и рис. 6) свидетельствуют о том, что значительная часть металлов может не улавливаться такими фильтрами и воздействовать на организм человека.

Авторы с глубокой скорбью сообщают, что во время правки окончательного варианта текста статьи скоростно скончался организатор работ Андрей Станиславович Духанин.

1. Адаменко О. М. Мезозой и Кайнозой Степного Алтая. – Новосибирск: Наука, 1974. – 165 с.
2. Алексеев В. А. Экологическая геохимия. – М.: Логос, 2000. – 627 с.
3. Баранов Э. Н. Эндеогенные геохимические ореолы колчеданных месторождений. – М.: Наука, 1987. – 296 с.
4. Ворошилов Н. А., Алексеев С. Г., Штокаленко М. Б. Поиски рудных месторождений по наложенным ореолам рассеяния // Российский геофизический журнал. – 2016. – № 55–56. – С. 10–39.
5. Духанин А. С. Распределение тяжелых металлов в газовых пробах месторождений полезных ископаемых // Вторая Всесоюзная конференция по анализу неорганических газов: Тезисы докладов. – Л.: ЛГУ, 1990. – С. 255–256.
6. Духанин А. С., Алексеев С. Г., Сенчина Н. П. Структура струйных ореолов рассеяния глубокозалегающих месторождений Рудного Алтая // Региональная геология и металлогения. – 2019. – № 80. – С. 75–94.
7. Зырянова Л. А., Строителей А. Д., Доронин А. Я. Строение и состав зоны окисления Захаровского месторождения (Рудный Алтай) // Геологические формации Сибири и их рудоносность. – Томск: Изд-во Томского университета, 1983. – С. 47–54.
8. Колчеданно-полиметаллические месторождения верхнего девона Северо-Западной части Рудного Алтая / И. В. Гасков, Э. Г. Дистанов, Н. Ю. Миронова, В. М. Чекалин. – Новосибирск: Наука, 1991. – 121 с.
9. Методы получения и свойства нанообъектов / Н. И. Минько, В. В. Строкова, И. В. Жерновский, В. М. Нарцев. – М.: Наука, 2009. – 168 с.
10. Молчанов В. И. Генерация водорода в литогенезе. – Новосибирск: Наука, 1981. – 142 с.
11. Овчинникова Т. М. Об электродных процессах на пирите и халькопирите // Методика и техника разведки. – Л., 1969. – № 65. – С. 17–27.
12. Приходько Е. Ф., Морозов А. Ф., Володько С. А. Эволюция наночастиц в литосфере // Региональная геология и металлогения. – 2013. – № 55. – С. 67–76.
13. Путиков О. Ф., Духанин А. С. О возможном механизме формирования «струйных» ореолов рассеяния // Докл. РАН. – 1994. – Т. 338, № 2. – С. 219–221.

* РД 52.44.593–2015. Массовая концентрация тяжелых металлов в атмосферном воздухе. Методика измерений методом атомно-абсорбционной спектроскопии с беспламенной атомизацией. – 46 с. (Дата введения 01.07.2016); Фильтры аналитические аэрозольные АФА. ТУ 2282-004-00208982-2012 / ФГУП «НИФХИ им. Л. Я. Карпова». – 13 с. (Дата введения 25.01.2012).

14. Путиков О. Ф. Основы теории нелинейных геоэлектрохимических методов поисков и разведки. — СПб.: Санкт-Петербургский гос. горный ин-т им. Г. В. Плеханова, 2008. — 534 с.
15. Рысс Ю. С. Геоэлектрохимические методы разведки. — Л.: Недра, 1983. — 255 с.
16. Рысс Ю. С. Струйная миграция вещества в образовании вторичных ореолов рассеяния / Ю. С. Рысс, И. С. Гольдберг, С. Г. Алексеев, А. С. Духанин // ДАН СССР. — 1987. — Т. 297, № 4. — С. 956–958.
17. Саэт Ю. Е. Вторичные геохимические ореолы при поисках рудных месторождений. — М.: Наука, 1982. — 168 с.
18. Смирнов С. С. Зона окисления сульфидных месторождений. — Л.: ОНТИ НКТП СССР, 1936. — 292 с.
19. Соколов С. В. Концептуальная модель образования наложенных сорбционно-солевых и нанохимических ореолов / С. В. Соколов, Е. Ф. Приходько, А. Г. Марченко, С. А. Володько // Региональная геология и металлогения. — 2015. — № 61. — С. 111–114.
20. Флеров Г. Н. Использование ускорителей тяжелых ионов для изготовления ядерных мембран / Г. Н. Флеров, П. Ю. Апель, А. Ю. Дидык, В. И. Кузнецов, Р. Ц. Оганесян // Атомная энергия. — 1989. — Т. 67, вып. 4. — С. 274–280.
21. Чекалин В. М. Вклад Томской школы геологов в создание и освоение минерально-сырьевой базы северо-западного Алтая // Развитие минерально-сырьевой базы Сибири: от Обручева В. А., Усова М. А., Урванцева Н. Н. до наших дней: сборник трудов конф. — Томск, 2013. — С. 94–101.
22. Штокаленко М. Б., Ворошилов Н. А., Путиков О. Ф. Физико-химические условия миграции метана в обводненных породах // Российский геофизический журнал. — 2004. — № 33–34. — С. 12–19.
23. Govett G. J. S. Detection of deeply buried and blind sulphide deposits by measurement of H⁺ and conductivity of closely spaced surface soil samples // Journal of Geochemical Exploration. — 1976. — Vol. 6. — Pp. 359–382.
8. Gas'kov I. V., Distanov E. G., Mironova N. Yu., Chekalin V. M. Kolchedanno-polimetallicheskie mestorozhdeniya verkhnego devona Severo-Zapadnoy chasti Rudnogo Altaya [Pyrite-polymetallic deposits of the Upper Devonian of the North-Western part of the Rudny Altai]. Novosibirsk, Nauka, 1991. 121 p.
9. Min'ko N. I., Strokova V. V., Zhernovskiy I. V., Nartsev V. M. Metody polucheniya i svoystva nanoob'ektov [Methods of obtaining and properties of nanoobjects]. Moscow, Nauka, 2009, 168 p.
10. Molchanov V. I. Generatsiya vodoroda v litogeneze [Generation of hydrogen in lithogenesis]. Novosibirsk, Nauka, 1981, 142 p.
11. Ovchinnikova T. M. Ob elektrodnykh protsessakh na pirite i khal'kopirite [About electrode processes on pyrite and chalcopyrite]. *Metodika i tekhnika razvedki*. Leningrad, 1969, no. 65, pp. 17–27. (In Russian).
12. Prikhodko E. F., Morozov A. F., Volodko S. A. Evolution of nanoparticles in the lithosphere. *Regional Geology and Metallogeny*, 2013, no. 55, pp. 67–76. (In Russian).
13. Putikov O. F., Dukhanin A. S. O vozmozhnom mekhanizme formirovaniya «struynykh» oreolov rasseyaniya. *Doklady Rossiyskoy akademii nauk Soyuzo Sovetskikh Sotsialisticheskikh Respublik*, 1994, vol. 338, no. 2, pp. 219–221. (In Russian).
14. Putikov O. F. Osnovy teorii nelineynykh geoelektrokhimicheskikh metodov poiskov i razvedki [Fundamentals of the theory of nonlinear geoelectrochemical methods of prospecting and exploration]. St. Petersburg, 2008, 534 p.
15. Ryss Yu. S. Geoelektrokhimicheskie metody razvedki [Goelectrochemical methods of exploration]. Leningrad, Nedra, 1983, 255 p.
16. Ryss Yu. S., Gol'dberg I. S., Alekseev S. G., Dukhanin A. S. Struynaya migratsiya veshchestva v obrazovanii vtorichnykh oreolov rasseyaniya. *Doklady Akademii nauk Soyuzo Sovetskikh Sotsialisticheskikh Respublik*, 1987, vol. 297, no. 4, pp. 956–958. (In Russian).
17. Saet Yu. E. Vtorichnye geokhimicheskie oreoly pri poiskakh rudnykh mestorozhdeniy [Secondary geochemical halos in the search for ore deposits]. Moscow, Nauka, 1982, 168 p.
18. Smirnov S. S. Zona okisleniya sul'fidnykh mestorozhdeniy [Zone of oxidation of sulfide deposits]. Leningrad, 1936, 292 p.
19. Sokolov S. V., Prikhod'ko E. F., Marchenko A. G., Volod'ko S. A. Conceptual formational model of imposed sorption-salt and nanochemical halos. *Regional Geology and Metallogeny*, 2015, no. 61, pp. 111–114. (In Russian).
20. Flerov G. N., Apel' P. Yu., Didyk A. Yu., Kuznetsov V. I., Oganesyana R. Ts. Ispol'zovanie uskoriteley tyazhelykh ionov dlya izgotovleniya yadernykh membran [The use of heavy ion accelerators for the manufacture of nuclear membranes]. *Atomic Energy*, 1989, vol. 67, iss. 4, pp. 274–280. (In Russian).
21. Chekalin V. M. Vklad Tomskoy shkoly geologov v sozdanie i osvoenie mineral'no-syr'evoy bazy severo-zapadnogo Altaya [Contribution of the Tomsk school of geologists to the creation and development of the mineral resource base of the northwestern Altai]. *Razvitie mineral'no-syr'evoy bazy Sibiri: ot Obrucheva V. A., Usova M. A., Urvantseva N. N. do nashikh dnei: sbornik trudov konferentsii*. Tomsk, 2013, pp. 94–101. (In Russian).
22. Shtokalenko M. B., Voroshilov N. A., Putikov O. F. Fiziko-khimicheskie usloviya migratsii metana v obvodnennykh porodakh [Physicochemical conditions of methane migration in flooded rocks]. *The Russian Geophysics Journal*, 2004, no. 33–34, pp. 12–19. (In Russian).
23. Govett G. J. S. Detection of deeply buried and blind sulphide deposits by measurement of H⁺ and conductivity of closely spaced surface soil samples. *Journal of Geochemical Exploration*, 1976, vol. 6, pp. 359–382.

Духанин Андрей Станиславович – ген. директор, ООО «КАД-КОПИ Сервис». Петроградская наб., 18, корп. 3, литер В, пом. 10Н, оф. 9, Санкт-Петербург, Россия, 197046. <asd@cadgeo.ru>

Алексеев Сергей Георгиевич – канд. геол.-минерал. наук, геофизик, ЗАО КЦ «РОСГЕОФИЗИКА». Ул. Ольминского, 10А, пом. 5Н, Санкт-Петербург, Россия, 192029. <sga49@mail.ru>

Сенчина Наталия Петровна – канд. геол.-минерал. наук, ст. преподаватель, СПГУ¹. <senchina_np@pers.spmi.ru>

Путиков Олег Федорович – доктор геол.-минерал. наук, профессор, СПГУ¹. <oput@OP4130.spb.ed>

Dukhanin Andrey Stanislavovich – Director General, ООО «CAD-COPY Servis», 18 Petrogradskaya nab., korp. 3, liter В, pom. 10Н, of. 9, St. Petersburg, Russia, 197046. <asd@cadgeo.ru>

Alekseev Sergey Georgievich – Candidate of Geological and Mineralogical Sciences, Geophysicist, CJSC «ROSGEOPHYZIKA». 10А Ul. Ol'minskogo, pom. 5N, St. Petersburg, Russia, 192029. <sga49@mail.ru>

Senchina Nataliya Petrovna – Candidate of Geological and Mineralogical Sciences, Senior Lecturer, SPMU¹. <senchina_np@pers.spmi.ru>

Putikov Oleg Fedorovich – Doctor of Geological and Mineralogical Sciences, Professor, SPMU¹. <oput@OP4130.spb.ed>

¹ Санкт-Петербургский горный университет (СПГУ). 21-я линия, Васильевский остров, д. 2, Санкт-Петербург, Россия, 199106. Saint-Petersburg Mining University (SPMU). 2 21st Line, St. Petersburg, Russia, 199106.