

ГЕОХИМИЯ  
И МИНЕРАЛОГИЯ  
СЕРЫ



АКАДЕМИЯ НАУК СССР

Отделение геологии, геофизики и геохимии

НАУЧНЫЙ СОВЕТ ПО РУДООБРАЗОВАНИЮ

Секция неметаллических полезных ископаемых

553661.

р 35

# ГЕОХИМИЯ И МИНЕРАЛОГИЯ СЕРЫ

82



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»

МОСКВА 1972



В сборнике публикуются новейшие материалы по геохимии и минералогии серы применительно в основном к месторождениям самородной серы. Рассмотрена роль бактерий и органического вещества в круговороте серы в земной коре, геохимия изотопов серы, углерода, минералогические проблемы серной геологии, а также процессы метасоматоза в образовании серных месторождений как экзогенного, так и вулканогенного происхождения. Критически рассмотрена классификация серных месторождений. Материалы сборника представляют интерес не только для геологов, занимающихся серой, но и для нефтяников, гидрогеологов, геохимиков, минералогов, геологов-рудников и других исследователей.

Редколлегия:

академик В. И. СМЕРНОВ (ответственный редактор),  
В. П. ПЕТРОВ (зам. ответственного редактора),  
В. И. ВИНОГРАДОВ, В. С. ЗНАМЕНСКИЙ, А. С. СОКОЛОВ

Самородная сера — интереснейший минерал. В течение продолжительного времени она изучается большим коллективом специалистов. Интерес этот вызван важностью серы и как полезного ископаемого, и как объекта интенсивной добычи и широкой международной торговли. Другой причиной этого интереса является огромное число вопросов, возникающих при расшифровке генезиса самородной серы в связи с тем, что этот минерал, формирующийся при глубинном гипергенезе, является одним из немногих примеров такого рода геологических образований, хотя до сих пор еще нельзя считать окончательно доказанным отсутствие сингенетических (седиментационных) месторождений серы в осадках. При определенных условиях в образовании самородной серы могут принимать участие микроорганизмы. Наконец, выявлена еще одна весьма важная сторона изучения серных месторождений: успешно применяется анализ вариаций в соотношениях изотопов серы и углерода к решению геологических задач.

Все эти стороны «серной проблемы» служили объектом широкого обсуждения на совещании по минералогии и геохимии серы, созванном Секцией неметаллических полезных ископаемых Научного совета по рудообразованию, происшедшем в Москве 13—15 мая 1969 г., и частично освещены в статьях предлагаемого читателю сборника.

Как представляется редколлегии сборника, каждая статья достаточно актуальна. Однако далеко не всегда авторы статей приходят к однозначным выводам по тому или иному вопросу. Редакция сборника такой подход к проблеме приветствовала, поскольку только всестороннее обсуждение каждой, а тем более столь актуальной и бурно развивающейся

проблемы, как генезис самородной серы, может приблизить к познанию истины.

Сера как полезное ископаемое имеет большую и очень интересную историю. Это одно из старейших полезных ископаемых, использовавшихся еще в древнем мире.

Особое значение сера приобрела после изобретения пороха и огнестрельного оружия. На территории Советского Союза наиболее давно разрабатывающиеся месторождения серы расположены в Поволжье. В первой половине XVIII в., когда был открыт фабричный способ получения серной кислоты, сера приобрела еще большее значение. Для нужд сернокислотной промышленности была резко увеличена добыча на знаменитых месторождениях серы в Сицилии, расположенных в центре острова в провинциях Джирдженте, Катанья и других и занимающих полосу около 200 км среди миоценовых отложений. Здесь добыча велась шахтным способом, и была разработана своеобразная техника выплавки серы в печах и калькаронах с использованием самой серы в качестве топлива.

К концу XIX в. Сицилия становится мировым монополистом по поставке серы, но в самом начале XX в. в Техасе и Луизиане в США начала действовать система подземной выплавки серы перегретой водой с откачкой расплавленной серы из скважин, наладка которой продолжалась почти двадцать лет. Этот процесс, предложенный инженером Германом Фрашем и получивший название метода Фраша, резко изменил всю экономику серной промышленности. Дешевая американская сера быстро завоевала рынок, и месторождения серы Сицилии как поставщики этого вида минерального сырья отошли на второй план. В настоящее время добыча серы в Сицилии незначительна.

В 50-х годах нынешнего столетия Канада начала налаживать производство серы из природных и нефтяных газов. Великобритания и ФРГ организуют одновременное получение серы и цемента из гипсов и ангидритов. Франция организует крупную добычу серы из горючего газа. Поиски новых месторождений серы на побережье Мексиканского залива привели к открытию района солянокупольных месторождений серы в Мексике, которая становится одним из главных поставщиков серы.

В настоящее время резко возросло извлечение серы из сероводородных природных газов. Во многих странах (Япония, США, ФРГ, Иран, Мексика и др.), а также в СССР развивается получение элементарной серы из сернистых нефтей при их переработке. В ближайшие годы как сернистые газы, так и сернистые нефти станут одним из основных источников производства элементарной серы.

В последние годы добыча и использование серы во всех видах серусодержащего сырья в странах капиталистического мира достигла почти 30 млн. т в год, в том числе добыча самородной серы составила около 10 млн. т, использование серы из горючих и отходящих газов, нефтеочистительных масс и другого сырья достигло почти 12 млн. т. Свыше 6 млн. т серы добывается из пиритов. Рост добычи и использования серы был весьма быстрым: в 1952 г. 12,2 млн. т, в 1961 г. 19,6 млн. т, в 1968 г. 27,7 млн. т.

Главнейшими производителями серы и серусодержащего сырья являются (данные 1968 г. в пересчете на серу, тыс. т): США — 10 478, в том числе 7574 самородной серы, Канада — 3918 (главным образом сера из горючих газов), Мексика — 1725 (в основном самородная сера), Франция — 1803 (в основном сера из горючих газов), Япония — 2691 (в основном сера из пиритов), в том числе 260 самородной серы, Италия — 911, в том числе 91 самородной серы.

Исключительно интересны генетические особенности самородной серы. Имеющиеся сейчас материалы заставляют с большим сомнением относиться к возможности седиментационного образования крупных накоплений самородной серы, сингенетичной вмещающим ее сульфатно-карбонатным отложениям, хотя подобный первично-осадочный тип образования месторождений серы еще недавно считался одним из основных. Детальные и все более разносторонние исследования серных месторождений, особенно в последние 10—15 лет, привели к накоплению большого числа фактов, уверенно свидетельствующих о вторичном, эпигенетическом происхождении серы; причем все большие геологические, геохимические и другие данные показывают, что все главнейшие мировые месторождения серы образовались инфильтрационно-метасоматическим путем по гипсоангидритам.

Весьма примечательно то, что наблюдается известное сближение представлений о генетических особенностях месторождений серы, связанных с осадочными породами, с представлениями о вулканогенных образованиях. Среди последних главным промышленным типом, заключающим наибольшие концентрации серы, вероятно следует считать гидротермально-метасоматические месторождения.

Различие между вулканогенными месторождениями и связанными с осадочными породами заключается главным образом в природе источника образования самородной серы. В вулканогенных месторождениях сероводород и другие газогидротермальные выделения, несущие серу, являются результатом вулканической деятельности и многими исследователями считаются ювенильными, мантийными. В осадочных же толщах основным источником серы являются сами

сульфатоносные осадки, сульфат которых восстанавливается за счет энергии окисления углеводов. В этом, по-видимому, заключается подмеченный уже давно А. С. Уклонским парагенезис нефти и серы. Восстановление сульфатов нередко протекает при участии микроорганизмов. Таким образом, возникает глубинный гипергенный процесс, геохимически вполне аналогичный процессам выветривания, но протекающий, по-видимому, на довольно больших глубинах.

Новые весьма важные данные в последние годы получены при изучении вулканогенных месторождений серы. Советские геологи детально изучили месторождения Курильской гряды и Камчатки, в связи с чем возникла дискуссия о гидротермально-метасоматической или вулканогенно-осадочной природе многих крупных залежей вулканогенной серы. Весьма интересными для решения этих вопросов оказались наблюдения на ряде современных кратерных озер, где было установлено непосредственное отложение серы из кислых кратерно-озерных вод. Характерно, что наряду с серой здесь же происходит кристаллизация пирита. Установлены условия, при которых протекает преимущественное осаждение пирита или серы.

Интерес к вулканогенным образованиям серы возник не только в Советском Союзе. Выше указывалось, что Япония ведет значительную добычу серы из вулканогенных месторождений. Здесь нет осадочных месторождений, но выявленные запасы вулканогенной серы Японии превышают 50 млн. т. Поиски вулканогенной серы ведутся во многих латиноамериканских странах. Имеется указание об открытии месторождения вулканогенной серы с запасами до 3 млн. т на склоне вулкана Текуамбара в департаменте Санта-Роса, в 50 км от столицы Гватемалы. Крупными ресурсами вулканической серы обладают Чили и Перу. Мы здесь обращаем внимание на вулканогенную серу потому, что до сих пор этот тип серных месторождений считался мало перспективным.

Все статьи настоящего сборника сгруппированы в четыре раздела. В первый включены работы, имеющие общий характер, второй и третий содержат соответственно статьи, описывающие осадочные и вулканогенные месторождения, в четвертом разделе — разбирается возможность применения изотопного анализа к поискам, разведкам и исследованию генезиса серных руд.

Актуальность промышленного и теоретического аспектов проблемы самородной серы, оригинальность отдельных статей и их разносторонность позволяют надеяться, что читатель с интересом встретит настоящий сборник.

# ПРОЦЕССЫ СЕРООБРАЗОВАНИЯ И ТИПЫ МЕСТОРОЖДЕНИЙ СЕРЫ

## ГЕОХИМИЯ СУЛЬФИДНОЙ СЕРЫ

*В. В. Щербина*

Важнейшая геохимическая роль двухвалентной (сульфидной) серы заключается в связывании тяжелых металлов и концентрировании их, часто с образованием месторождений руд меди, свинца, цинка, сурьмы и т. д. В качестве элемента-анионообразователя сера по своей распространенности в земной коре стоит на втором месте после кислорода, и тем не менее ее меньше, чем кислорода, в 1300—1800 раз.

Если содержание кислорода в земной коре, округляя, выражается цифрой около 47% (по весу), то содержание серы составляет всего лишь около 0,03%; причем эта цифра за последние 30 лет уменьшилась почти вдвое за счет повышения точности определений серы. И тем не менее этого количества хватает не только для связывания в сульфиды всей массы 15 халькофильных элементов, слагающих 0,013—0,07% земной коры, но и для связывания в пирротин и пирит некоторого количества присутствующего в ней железа.

Содержание серы в земной коре по данным, полученным разными авторами за последние годы, примерно одинаково (в г/т): Rieke (1960) 300; Turekian, Wedepohl (1961) 300; А. П. Виноградов (1962) 370; Taylor (1964) 260; Shaw (1964) 300; Mason (1966) 260; Wedepohl (1967) 310.

Из этого количества  $\frac{1}{6}$  по А. Е. Ферсману (1933), а согласно Рикке (Rieke, 1960),  $\frac{1}{4}$  приходится на долю сульфатов земной коры, причем преимущественно сульфатов литофильных элементов: кальция, стронция, бария, магния, натрия, калия.

Рикке предполагает, что в изверженных горных породах сульфатная сера способна в ограниченных пределах изоморфно замещать кремнекислородные тетраэдры:  $\text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{SiO}_4^{4-}$ .

Такое замещение, учитывая различие зарядов этих анионов, видимо, очень ограничено. Оно легче может осуществляться через посредство фосфатных анионов:  $\text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{PO}_4^{3-} \rightarrow \text{SiO}_4^{4-}$ . Количество эндогенных сульфатных минералов по сравнению с количеством гидротермального барита, по-видимому, невелико: это минералы нефелиновых сиенитов (нозеан —  $3\text{NaAlSiO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$ , гаюин —  $3\text{NaAlSiO}_4 \cdot \text{CaSO}_4$ , сульфат-канкринит и др.), а также сульфат-скаполиты, характерные только для определенных районов.

Содержание серы в осадочных породах по имеющимся данным выше, чем в изверженных. Так Турекьян и Ведеполь (Turekian, Wedepohl, 1961), принимая для всех изверженных пород содержание серы в 300 г/т, для сланцев дают 2400 г/т, для глубоководных осадков (карбонатов и глин) — 1300 г/т, для карбонатов 1200 г/т и только для песчаников — 240 г/т.

О. В. Николаева (1968), собравшая большое количество анализов на серу в осадочных породах, показала, что содержание серы в них выше, чем в изверженных. Это объясняется обогащенностью серой морской воды [по В. М. Гольдшмидту (1938) содержание серы в морской воде в 2,9 раза превышает суммарное ее количество, вынесенное из изверженных пород за все время существования Земли].

Многие осадочные породы, отложившиеся на дне морских бассейнов, имели источником своей серы морскую воду. Сера отлагалась не только в виде сульфатов (гипс и т. д.), но и в сульфидной форме при восстановлении ее органическим веществом: таково образование гидротроилита, переходящего в мельниковит и даже в марказит и пирит, присутствующие в морских осадках.

На долю самородной серы из общего ее количества в земной коре приходится лишь ничтожная часть.

Тем не менее для связывания всех халькофильных (или тиофильных) элементов максимально требуется лишь 71 г/т, т. е. четвертая часть серы земной коры, а остальные 150—200 г/т серы (после вычета сульфатной серы) соединяются с железом и никелем, образуя пиритовые, пирротиновые, пентландитовые и другие месторождения. Вычисленная масса серы, соответствующая массе тиофильных катионов, получена при допущении, что все тиофильные катионы связаны в сульфидах; практически же подавляющая часть олова находится в природе в окисной форме, образуя касситерит, и в виде изоморфной примеси в биотите, роговых обманках, сфене и т. д.; главная масса галлия замещает алюминий в алюмосиликатах, а таллий и свинец в них же замещают калий. Хотя такое замещение происходит в очень небольшой степени, но при существующих количествах ортоклаза, мик-

роклина, слюд и других пороодообразующих минералов доля таллия и свинца, входящих в алюмосиликаты, от общего их содержания в земной коре становится более ощутимой. Если учесть массу цинка, в виде изоморфной примеси входящего в магнезиально-железистые силикаты, то и сфалерит может оказаться не преобладающей формой его нахождения в природе.

Таким образом, принятая цифра — 71 г/т серы — должна быть в какой-то степени уменьшена.

На связывание с железом расходуется на 350 г/т железа, не менее 200 г/т серы при пересчете на моносulfид, или при пересчете на дисulfид на 175 г/т железа то же количество серы. По самым грубым подсчетам на соединение с серой может расходоваться около полупроцента всего железа земной коры.

Это соотношение железа и серы, по-видимому, и является индикатором нормальной сульфидности; в природе встречаются ассоциации с пониженной и с повышенной сульфидностью. В соответствии со сказанным, граница сульфид — окисел проходит по железу. В установленном нами (Щербина, 1969) на основании реакций типа  $\text{FeS} + \text{NiO} \rightarrow \text{NiS} + \text{FeO}$  ряду возрастающего «средства» элементов к сере: V—Mn—Sn—Fe—Co—Ni—Zn—Cd—Pb—Cu—Ag—Hg — эта граница сдвигается влево в случае повышенной сульфидности и вправо — в случае пониженной.

Обоснованием приведенного ряда являются парагенезисы: родохозита с сульфосолями олова (Боливия); касситерита с сульфидами железа; магнезиально-железистых силикатов с пентландитом; никельсодержащих хлоритов со сфалеритом; смитсонита или госларита с гринокитом (в зоне окисления месторождений); виллемита с галенитом (Франклин Фернес, Нью-Джерси, США); барисилита с сульфидами меди (Лонгбан в Швеции); малахита с аргентитом (в зоне окисления).

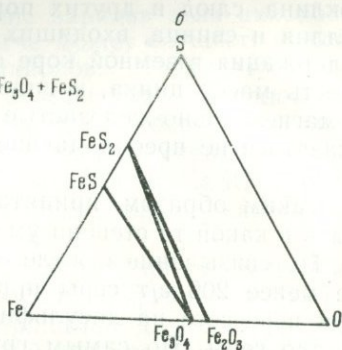
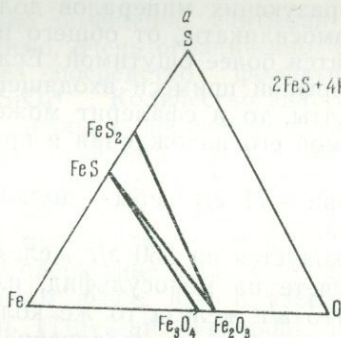
Поскольку граница нормальной сульфидности проходит по железу, ассоциация сульфидов и окислов железа требует более внимательного рассмотрения. В частности необходим анализ реакции



пирит магнетит пирротин гематит

Эта реакция интересна тем, что, во-первых, она обратима и, во-вторых, расположенные в ее правой части минералы содержат в два раза больше железа, чем расположенные в левой.

В. М. Гольдшмидт пытался исследовать эту реакцию для использования ее в качестве индикатора степени метамор-



Парагенезисы сульфидных и окисных минералов железа (Barnes, Kullerud, 1961)

а — > 675° С; б — < 675° С

физма, но в последние годы исследователи института Карнеги (США) (Barnes, Kullerud, 1961) показали устойчивость ассоциации соединений ее левой части при температурах ниже 675° С, а правой — выше 675° С, чем исключили такую возможность.

Рассматривая трехкомпонентную диаграмму Fe—S—O (см. фигуру), можно видеть, что при температуре выше 675° С возможны парагенезисы: FeS+Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (пирротин, гематит, магнетит) и Fe+FeS<sub>2</sub>+Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (пирротин, пирит, гематит), а при температуре ниже 675° С: FeS<sub>2</sub>+Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>+Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (пирит, магнетит, гематит) и FeS<sub>2</sub>+FeS+Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (пирит, пирротин, магнетит).

Сульфидно-окисные равновесия, в частности диссоциация сульфидов в присутствии тех или иных природных реагентов (H<sub>2</sub>O, растворенные в ней галогениды и т. д.) (Щербина, 1969), зависят:

1) от температуры (с повышением температуры более богатые серой соединения — пирит, ковеллин — переходят в более бедные — пирротин, халькопирит);

2) от давления — повышение давления смещает равновесия в сторону окислов, поскольку плотность их всегда выше, чем соответствующих сульфидов;

3) от величины рН и концентрации ионов SH<sup>-</sup> и S<sup>2-</sup>;

4) от окислительно-восстановительных свойств среды, определяемых реакцией O<sub>2</sub>+2H<sub>2</sub>S→2H<sub>2</sub>O+S<sub>2</sub> или реакциями типа As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>+S<sub>2</sub>→As<sub>2</sub>S<sub>5</sub>, NiAs+S→NiAsS.

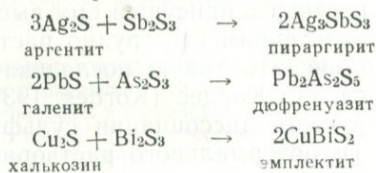
Анализ сульфидно-окисных равновесий позволяет говорить о минералах высшей (I) и низшей (II) сульфидизаций (Щер-

бина, 1969), примеры которых приведены ниже.

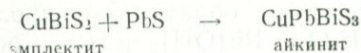
	I		II
Пираргирит	$Ag_3SbS_3$	Дискразит	$Ag_3Sb$
Ковеллин	$CuS$	Халькозин	$Cu_2S$
Энаргит	$Cu_3AsS_4$	Теннантит	$Cu_{12}As_4S_{13}$
Бердтит	$SnS_2$	Герценбергит	$SnS$

Борнит в присутствии магнетита и особенно гематита может служить индикатором недостатка серы в растворе, что следует из реакции борнита с сероводородом, приводящей к образованию халькопирита:  $Cu_5FeS_4 + 2F_2O_3 + 6H_2S \rightarrow 5CuFeS_2 + 6H_2O$ .

Помимо взаимоотношений сульфидов с кислородными соединениями и рядов минералов высшей и низшей сульфидизаций, между сульфидами, в частности между низковалентными и высоковалентными сульфидами халькофильных элементов, существуют реакции, приводящие к образованию сульфосолей, как бинарных соединений:



так и тройных:



В качестве низковалентных сульфидов (сульфооснований по В. И. Вернадскому), участвующих в приведенных реакциях, могут быть названы  $Cu_2S$ ,  $CuS$ ,  $Ag_2S$ ,  $Tl_2S$ ,  $PbS$ ,  $FeS$ . В качестве высоковалентных (сульфокислот по В. И. Вернадскому) —  $As_2S_3$ ,  $As_2S_5$ ,  $Sb_2S_3$ ,  $Bi_2S_3$ ,  $Fe_2S_3$ ,  $SnS_2$ ,  $GeS_2$ .

Сила кислот убывает в ряду анионов (Щербина, 1967<sub>1</sub>):  $AsS_4^{3-} > SbS_4^{3-} > GeS_4^{4-} > SnS_4^{4-} > AsS_3^{3-} > SbS_3^{3-} > BiS_3^{3-}$ , а сила оснований — в ряду:  $Tl^{1+} > Ag^{1+} > Cu^{1+} > Pb^{2+} > Fe^{2+}$ .

В зависимости от растворимости сульфосолей и ряда других характеристик и в их группе также наблюдается борьба за основание. Так, прустит  $Ag_3AsS_3$  устойчив только в отсутствие анионов  $SbS_3^{3-}$  (Памдор, 1962), потому что в противном случае возникает химическая реакция обмена с образованием пираргирита:



Исследуя подобные реакции, можно установить ряды последовательностей в сочетаниях сульфокислот с сульфосолями (Щербина, 1967<sub>2</sub>).

Так,  $Sb_2S_3$  в первую очередь соединяется с  $Ag_2S$  и  $Cu_2S$ , а затем с  $PbS$  и, наконец, с  $FeS$  и  $MnS$ , а при особых условиях и с  $HgS$ .  $As_2S_3$  в первую очередь — с  $Cu_2S$  и  $Ag_2S$  и в последнюю — с  $PbS$ .  $Bi_2S_3$  — в первую очередь — с  $PbS$  и лишь затем с  $Ag_2S$ , далее с  $Cu_2S$ .  $GeS_2$  в первую очередь — с  $Ag_2S$ , затем с  $Cu_2S$ .

Последовательность гидротермального отложения сульфидных минералов (не рассматривая более высокотемпературные пирротин-пентландит-кубанит-халькопиритовые руды) выражается для большинства месторождений такой последовательностью: пирит—халькопирит—теннантит (иногда)—сфалерит—галенит—аргентит и золото—сульфосоли  $Pb$ ,  $Sb$ ,  $Cu$ ,  $Ag$ —селениды—арсениды  $Co$ ,  $Ni$ —теллуриды — низкотемпературные золото-серебряные жилы и позже всех антимонит—киноварь—реальгар с аурипигментом и лорандитом  $TlAsS_2$ . Такая последовательность обусловлена эволюцией слабощелочного сульфидного раствора с изменением растворимости сульфидов в той сложной системе, какой является гидротермальный раствор с присущей ему высокой ионной силой, влияющей на растворимость трудно растворимых соединений. Попытку объяснить такую последовательность отложения сульфидов сделал Кордес (Kordes, 1935), показавший, что чем выше упругость диссоциации сульфида, тем позже он выделяется из гидротермального раствора. Это он объясняет тем, что при высоких температурах в большей или меньшей степени существуют обратимые гидролитические реакции типа  $PbS + 2H_2O \rightleftharpoons Pb(OH)_2 + H_2S$  и реакция диссоциации сероводорода:  $2H_2S \rightleftharpoons 2H_2 + S_2$ .

Гидроокиси значительно растворимее сульфидов, которые образуются с понижением температуры и со сдвигом указанных равновесий влево.

И в заключение следует рассмотреть волнующий всех вопрос об источнике сульфидной серы.

Учитывая, что плотность всех сульфидов меньше, чем соответствующих окислов (см. таблицу), и что, согласно принципу А. Ле-Шателье, при высоких давлениях более устойчивы соединения с большей плотностью, можно предположить (Щербина, 1967<sub>2</sub>), что реакции с подвижными компонентами — водой, щелочами и др. —



будут направлены вправо, т. е. сера будет обладать тенденцией к перемещению из глубин Земли в верхние слои, где давление меньше, мигрируя не только в виде этих соединений, но и в виде легко растворимых комплексных соединений

типа  $\text{Na}_3\text{SbS}_3$ ,  $\text{KAuS}_2$  и др., захватывая с собою тяжелые металлы и образуя рудные месторождения.

### Плотность окислов и сульфидов рудообразующих элементов

Окисел	$d_{20}$	Сульфид	$d_{20}$	Окисел	$d_{20}$	Сульфид	$d_{20}$
FeO	5,70	FeS	4,84	$\text{Sb}_2\text{O}_3$	5,20	$\text{Sb}_2\text{S}_3$	4,62
ZnO	5,78	ZnS	4,06	MnO	5,40	MnS	4,00
PbO	9,40	PbS	7,10	NiO	6,66	NiS	5,20
$\text{Cu}_2\text{O}$	5,88	$\text{Cu}_2\text{S}$	5,78				

### ЛИТЕРАТУРА

- Виноградов А. П. Средние содержания химических элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры.— *Геохимия*, 1962, № 7.
- Гольдшмидт В. М. Сборник статей по геохимии редких элементов. М.—Л., 1938.
- Николаева О. В. Фоновые содержания различных форм серы в осадочных породах, морских и океанских осадках.— *Геохимия*, 1968, № 10.
- Рамдор П. Рудные минералы и их сростания. ИЛ, 1962.
- Ферсман А. Е. Геохимия, т. I. Госхимтехиздат, 1933.
- Щербина В. В. 1. Принципы сочетаний катионов и анионов при образовании сульфосолей.— *Геохимия*, 1967, № 11.
- Щербина В. В. 2. О влиянии давления на изоморфные замещения.— В кн. «Проблемы кристаллохимии минералов и эндогенного рудообразования». Л., изд-во «Наука», 1967.
- Щербина В. В. К геохимии сульфидной серы.— *Геохимия*, 1969, № 5.
- Barnes H. L., Kullerud C. Equilibria in Sulfur — containing aqueous solutions, in the system Fe—S—O and their correlation during ore deposition — *Econ. Geol.*, 1961, **56**, N 4.
- Kordes E. Die Beziehungen zwischen Dissoziationsdampfdrucken von Sulfiden und ihrer Ausscheidungsfolge auf magmatogenen Erzlagerstätten — *Min.-Petr. Mitteilungen*, 1935, **46**, N 4.
- Mason B. Principles of geochemistry. 3 Ed. N. Y., 1966.
- Ricke W. Ein Beitrag zur Geochemie des Schwefels.— *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1960, **21**, N 1—2.
- Shaw D. M. Interpretation géochimique des éléments en traces dans les roches cristallines. Paris, 1964.
- Taylor S. R. Abundance of chemical elements in the continental crust: a new table.— *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1964, **28**, N 8.
- Turekian K. K., Wedepohl K. H. Distribution of the Elements in some major units of the Earth's crust.— *Bull. Geol. Soc. Amer.*, 1961, **72**, N 2.
- Wedepohl K. H. *Geochemie (Sammlung Göschen)*. Berlin, 1967.

Геохимическая роль бактерий в круговороте серы впервые привлекла внимание исследователей на рубеже XIX и XX вв. после публикации результатов работ экспедиции Н. И. Андрусова (1894), обнаружившей сероводородное заражение черноморской воды. Тот факт, что образование сероводорода в Черном море происходит при низких температурах и сравнительно небольшом давлении, заставил исследователей усомниться в возможности химического восстановления сульфатов до сероводорода и побудил химиков и микробиологов искать иные, биологические механизмы образования сероводорода из сульфатов.

Интерес геологов и геохимиков к микробиологическим процессам круговорота серы еще более возрос после публикаций работ Т. Л. Гинзбург-Карагичевой (1926) и Бастина (Bastin, 1926), обнаруживших широкое распространение бактерий, восстанавливающих сульфаты, в сероводородных водах нефтяных месторождений Азербайджана и Калифорнии. По образному выражению В. Э. Левенсона, значение этих работ для дальнейшего развития геохимии и биогеохимии серы заключалось в том, что «они пробили довольно крепкую стену предвзятых убеждений о невозможности существования бактерий в нефтеносных горизонтах» (Левенсон, 1963, стр. 97).

Наконец, в самые последние годы мы переживаем новый период повышенного интереса геологов к геохимической деятельности микроорганизмов при круговороте серы в связи с исследованием процессов генезиса месторождений самородной серы и широким развитием геохимических работ, посвященных изучению фракционирования и распределения стабильных изотопов серы и углерода в месторождениях различных полезных ископаемых.

Задачей настоящей работы является краткое изложение состояния вопроса об участии микроорганизмов в геохимических реакциях круговорота минеральных соединений серы, т. е. в реакциях восстановления сульфатов до сероводорода и в реакциях окисления сероводорода до серы и серы до сульфатов.

Геологическими исследованиями на осадочных месторождениях самородной серы (Соколов, 1958; Hunt, 1915; Goldman, 1952; Юшкин, 1968) и результатами определения изотопного состава серы и сульфатов серных руд (Виноградов и др., 1961, 1964; Feely, Kulp, 1958; Dessau a. o., 1962) установлено, что первичным сырьем для процессов осадочного серообразования служат сульфаты. Поэтому ключевой задачей

познания как процессов генезиса самородной серы, так и всех происходящих при этом реакций, является изучение процесса восстановления сульфатов до сероводорода.

Реакция восстановления сульфатов осуществляется высокоспециализированной группой бактериальных организмов — сульфатредуцирующими бактериями, относимыми в настоящее время к двум родам: *Desulfovibrio* и *Desulfotomaculum* (Campbell, Postgate, 1965). Отдельные виды сульфатредуцирующих бактерий отличаются по морфологии клеток, способности образовывать споры и развиваться при различных температурах среды, а также по ряду биохимических показателей. Основные же физиологические потребности всех видов сульфатредуцирующих бактерий и условия их массового развития довольно сходны. Основным условием развития процесса редукции сульфатов является наличие в среде сульфатов и органического вещества или водорода и полное отсутствие кислорода.

При соблюдении этих условий микроорганизмы активно образуют сероводород в диапазоне рН от 4,0 до 10,5 и при температурах от 0 до 75—80° С. Известны также галофильные штаммы сульфатредуцирующих бактерий, развивающихся в 25—30%-ных растворах солей, и баротолерантные формы, успешно образующие сероводород при повышенном гидростатическом давлении.

Процесс микробиологической редукции сульфатов происходит по уравнениям:

- 1)  $\text{SO}_4^{2-} + \text{C}_{\text{орг}} = \text{S}^{2-} + 2\text{CO}_2$ ;
- 2)  $3\text{CaSO}_4 + 2\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3\text{Na} = 3\text{H}_2\text{S} + 3\text{CaCO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ ;
- 3)  $\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}_{2(\text{газ})} = \text{S}^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $F_{298^\circ} = -29,42 \text{ ккал}$ ;
- 4)  $\text{SO}_4^{2-} + \text{CH}_{4(\text{газ})} = \text{S}^{2-} + \text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$ ,  $F_{298^\circ} = +26,57 \text{ ккал}$ ;
- 5)  $\text{Fe}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + \text{CH}_{4(\text{газ})} = \text{Fe}_{(\text{тв})} + 2\text{H}^+ + \text{S}^{2-} + \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ ,  $F_{298^\circ} = +5,87 \text{ ккал}$ ;
- 6)  $\text{CaSO}_{4(\text{тв})} + \text{CH}_{4(\text{газ})} = \text{Ca}^{2+} + \text{S}^{2-} + 2\text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ ,  $F_{298^\circ} = +32,21 \text{ ккал}$ .

Как видно из балансовых уравнений процесса микробиологической редукции сульфатов, этот процесс по сути дела является окислительно-восстановительной реакцией, в ходе которой сульфатная сера восстанавливается до сульфидной, а органический углерод или газообразный водород окисляются до углекислоты или воды. Для сульфатредуцирующих бактерий эта реакция является единственным поставщиком энергии, используемой для роста, размножения и процессов биосинтеза, и поэтому бактерии могут окислять лишь те химические соединения, при взаимодействии которых с суль-

фатами происходит выделение свободной энергии. Так, например, для реакции с водородом термодинамический расчет дает выход свободной энергии, и, следовательно, эта реакция при наличии соответствующего ферментативного аппарата может быть осуществлена сульфатредуцирующими бактериями.

Восстановление сульфата метаном требует притока энергии (см. уравнения); следовательно при температурах верхних горизонтов осадочных пород эта реакция термодинамически невозможна, а для живого организма она энергетически бессмысленна.

Эти теоретические выкладки хорошо совпадают с результатами экспериментальных исследований физиологии сульфатредуцирующих бактерий. Очень многие штаммы этих бактерий прекрасно окисляют водород. Все же попытки вырастить сульфатредуцирующие бактерии на метане закончились безуспешно: ни развития бактерий, ни образования сероводорода из сульфатов обнаружить не удавалось (Рубенчик, 1947; Сорокин, 1957; Рыжова и Иванов, 1961).

Кроме водорода, в качестве восстановителей сульфатов чистые культуры бактерий используют спирты и органические кислоты, а в смешанных культурах и природных ассоциациях микроорганизмов редукция сульфатов осуществляется за счет использования индивидуальных углеводов, нефти, различных битумов, гуминовых кислот, клетчатки и других природных органических веществ.

Длительное время в геологической литературе дискутировался вопрос о стерильности недр и возможности их загрязнения микрофлорой в процессе бурения скважины. Опасность проникновения микроорганизмов из бурового раствора в образцы керна вполне реальна и даже проверена экспериментально (Смирнова, 1957). Однако изучение горных пород, отобранных непосредственно в шахтах (Иванов, 1957; Андреевский, 1961), а также микробиологические анализы воды фонтанных скважин не оставляют сомнения в том, что жизнеспособная микрофлора и, в частности, сульфатредуцирующие бактерии являются аборигенным населением осадочных пород и пластовых вод в том случае, если термодинамические условия среды не препятствуют их жизнедеятельности.

В уже цитированной выше монографии «Геохимическая битуминология и ее проблемы» В. Э. Левенсон, подводя итоги изучения роли сульфатредуцирующих бактерий в образовании сероводорода в нефтяных месторождениях, совершенно справедливо писал: «...исследователям, придерживающимся убеждения в исключительном или доминирующем значении микробиологического фактора в процессах, обуславливаемых присутствием нефти в породах, предстоит еще длинный и

трудный путь. Достаточно напомнить хотя бы, что указанное существование какого-либо фактора не определяет еще его относительной роли в комплексе причин, способных вызвать то или иное явление». (Левенсон, 1963, стр. 101).

Для выяснения относительной роли микробиологического фактора в процессе образования сероводорода из сульфатов в природных условиях и для определения абсолютной скорости процесса редукции сульфатов в водоемах и пробах подземных вод нефтяных и серных месторождений СССР в последние годы довольно широкое применение нашел метод меченых атомов (Иванов, 1956, 1964; Сорокин, 1962).

Смысл метода заключается в том, что в отобранную пробу воды или ила добавляется сульфат, меченный радиоактивной серой  $S^{35}$ . После краткосрочной экспозиции образца в условиях, максимально приближенных к природным, определяется количество образовавшегося меченого сероводорода, а затем рассчитывается суммарная продукция сероводорода за время эксперимента. Путем стерилизации материала или добавлением антисептиков можно инактивировать деятельность микрофлоры и учесть долю чистохимических реакций образования сероводорода. Необходимо сразу подчеркнуть, что ни в одном из проведенных до сих пор экспериментов с образцами из водоемов и осадочных пород не удалось зарегистрировать абиогенной редукции сульфатов, хотя чувствительность метода позволяет определять прирост сероводорода, измеряемый сотыми и тысячными долями миллиграмма на литр.

Таблица 1

Образование сероводорода в водной толще и иловых отложениях различных водоемов  
(в мг/кг·сутки)

Водоем	SO <sub>4</sub> , мг/л	Образование H <sub>2</sub> S		Литературный источник
		вода	илы	
Озеро Соленое	3800—4200	0,003—0,058	0,388—18,970	Иванов, Теребкова, 1959 <sup>1,2</sup>
» Беловодь	437—498	0,02—0,04	0,12—0,15	Иванов, 1956; Сорокин, 1966
» Гек-Гель	1100—1620	0,001—0,01	0,36—14,80	Сорокин, 1968
Куйбышевское водохранилище	141—1860	0,005—0,017	0,11—11,45	Там же
Черное море *	до 2000	0,001—0,003	0,009—0,770	Сорокин, 1962

\* Цифры пересчитаны с учетом температурного коэффициента.

Применение метода меченых атомов прежде всего позволило изучить локализацию наиболее интенсивного процесса редукции сульфатов в водоемах разного типа. Было показано (табл. 1), что основная масса сероводорода в водоемах образуется в иловых отложениях; даже максимальные величины интенсивности сульфатредукции в водной толще на один-два порядка ниже, чем в илах. Расположение зоны максимальной интенсивности сульфатредукции в толще иловых отложений зависит от локализации условий, наиболее благоприятных для жизнедеятельности сульфатредуцирующих бактерий. В водоемах с сероводородной водой (Черное море, озера Беловодь, Соленое, Гек-Гель и др.) наибольшая интенсивность наблюдалась в поверхностных горизонтах илов, постоянно пополняемых свежим органическим веществом, оседающим из водной толщи.

Напротив, в осушающихся при отливах грунтах литорали Баренцева моря наибольшая интенсивность сульфатредукции наблюдалась на некоторой глубине (Иванов, Рыжова, 1960), так как в поверхностных горизонтах грунтов была аэробная обстановка, неблагоприятная для развития анаэробных сульфатредуцирующих бактерий.

Таблица 2

**Интенсивность сульфатредукции в илах водоемов и ее продуктивность**

Водоем	Интенсивность сульфатредукции, мг/кг·сутки	Образование $H_2S$ , мг/м <sup>2</sup> ·сутки
Озеро Соленое	0,388—18,970	40—1900
» Беловодь	0,067—0,124	3—6
Куйбышевское водохранилище	0,11—11,45	5—550
Черное море	0,009—0,770	0,01—0,80
Сиваш	2,6—75,0	—

Определение величины интенсивности процесса сульфатредукции позволяет рассчитывать и реальное образование сероводорода в илах водоема (табл. 2). Из приведенных данных видно, что в благоприятных условиях в водоемах образуется значительное количество сероводорода. Эти данные можно использовать для расчетов потенциальной серопродуктивности в условиях сингенетического серообразования.

Одним из основных условий образования эпигенетических серных месторождений является возникновение геологической ситуации, при которой нефтяные воды приходят в тесное со-

прикосновение с сульфатами (Уклонский, 1940; Иванов, 1964; Юшкин, 1968).

Микробиологи и геохимики показали, что в этом случае возникает мощный и весьма продуктивный микробиологический процесс восстановления сульфатов до сероводорода. Наиболее рельефно это видно на примерах многих нефтяных месторождений Баку, Куйбышевского Заволжья и Татарии. В тех месторождениях, где сероводород в начале их эксплуатации отсутствовал совершенно, как только для поддержания пластового давления, в пласт стала закачиваться поверхностная вода, содержащая растворенные сульфаты, началось его интенсивное образование. Так, по данным Гасанова (1961), прирост содержания сероводорода в воде из эксплуатационных скважин за 2—2,5 месяца достигал 50—140 мг/л.

Применение меченой серы позволило показать, что и без процессов вторичного заводнения развитие сульфатредуцирующих бактерий в сульфатных подземных водах нефтяных и серных месторождений может происходить с заметной скоростью (табл. 3).

Таблица 3

**Интенсивность сульфатредукции в подземных водах серных и нефтяных месторождений**  
(в мг  $H_2S$  /л в сутки)

Месторождение	Интенсивность	Месторождение	Интенсивность
<i>Серные</i>		<i>Нефтяные</i>	
Гаурдакское	0,003—0,037	Шор Су, пласты <i>n</i> и <i>l</i>	0,027—0,179
Подорожное	0,017	Красный Яр, пласт Б <sub>2</sub>	0,332—1,169
Роздол, скв. 30	0,029	Покрова, пласт Б <sub>2</sub>	0,657—5,511
Роздол, среднее по южному участку	1,05		

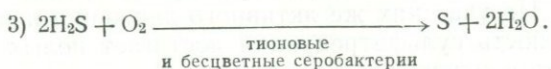
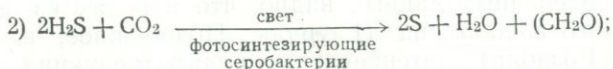
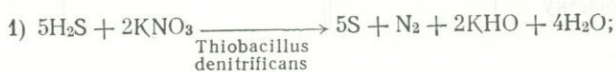
Из приведенных данных видно, что в водах из зоны затрудненного водообмена (Гаурдак, Подорожное, некоторые участки Роздола) интенсивность сульфатредукции относительно мала. На участках же активного движения подземных вод интенсивность сульфатредукции достигает целых миллиграмм на литр в сутки.

В геологической и геохимической литературе широко распространена гипотеза глубинного происхождения сероводорода. При этом молчаливо допускается или прямо утверждается, что глубинный сероводород мог образоваться абиогенным путем (Алексенко, 1967; Отрешко, 1968 1, 2). В свя-

зи с этим важно отметить, что результаты изотопных анализов самородной серы и остаточных сульфатов серных руд среднеазиатских, предкарпатских, сицилийских и американских месторождений однозначно показывают, что процессы образования сероводорода и его окисления до серы происходили на месте существования серных месторождений, и для привлечения «глубинного» сероводорода любого генезиса к процессам серообразования в осадочных породах нет никаких оснований.

Подводя краткий итог изложенным данным, касающимся микробиологического образования сероводорода из сульфатов, необходимо подчеркнуть, что обширный фактический материал со всей очевидностью свидетельствует, что в термодинамических условиях, свойственных зоне образования и устойчивости осадочных месторождений серы, существуют вполне благоприятные, а часто и оптимальные условия для жизнедеятельности сульфатредуцирующих бактерий. Результаты же изучения интенсивности процесса редукции сульфатов показывают, что как в иловых отложениях водоемов, так и в подземных водах микробиологический процесс восстановления сульфатов происходит в некоторых случаях с большой скоростью. Следовательно, сульфатредукция может обеспечить образование крупных скоплений самородной серы при условии, если образующийся сероводород будет далее окислен до элементарной серы.

Наиболее простым случаем образования самородной серы является химическое окисление растворенного в воде сероводорода кислородом. Кроме того, эта реакция может осуществляться тремя специализированными группами микроорганизмов, различающимися по физиологическим особенностям и по используемому окислителю. Уравнения возникающих реакций микробиологического окисления сероводорода приведены ниже:



1. Группа тионовых денитрификаторов может окислять сероводород в отсутствие свободного кислорода в том случае, если в растворе имеются нитраты. Эти бактерии широко распространены в бытовых сточных водах и играют существенную роль в их очистке. Распространение и геохимическая

роль тионовых денитрификаторов в условиях как сингенетического, так и эпигенетического серообразования исследованы мало; однако существенного значения этой группы ожидать трудно, так как нитраты в природе распространены, как правило, незначительно.

2. Группа окрашенных серобактерий, осуществляющих в присутствии света «окисление» сероводорода углекислотой с сопряженным восстановлением  $\text{CO}_2$  до уровня органического вещества, играет довольно заметную роль в биогеохимии серы в поверхностных горизонтах иловых отложений и в водной толще некоторых сероводородных озер. В литературе по генезису сингенетических месторождений серы некоторые авторы (Butlin, Postgate, 1952) отводили окрашенным серобактериям заметную роль в процессе серообразования. Следует, однако, помнить, что для активной жизнедеятельности этих бактерий необходим свет, и поэтому экологическая ниша окрашенных серобактерий ограничена мелководными водоемами. В условиях же эпигенетического серообразования их жизнедеятельность вообще исключена.

3. Тионовые бактерии и бесцветные серобактерии, окисляющие сероводород в присутствии кислорода, играют важную роль в круговороте серы. Особенно широко распространены тионовые бактерии, так как они сравнительно с бесцветными серобактериями более устойчивы к повышенным концентрациям растворенного сероводорода.

Представители рода *Thiobacillus*, различающиеся между собой по физиологическим особенностям, в огромных количествах обнаруживаются на геохимическом барьере, разделяющем окислительную и восстановительную обстановку. Наиболее характерными экологическими нишами с массовым развитием тионовых бактерий являются поверхностные горизонты сероводородных илов, выходы на поверхность земли сероводородных источников и зоны смешения кислородсодержащих и сероводородных пластовых вод. В последнем случае создаются наиболее благоприятные условия для формирования эпигенетической серной минерализации (Иванов, 1964; Юшкин, 1968); именно в таких условиях было обнаружено массовое развитие тионовых бактерий в серных месторождениях Шор-су (Иванов, 1957) и Гаурдак (Померанц, 1968).

В свете двухступенчатого механизма процесса формирования эпигенетических месторождений серы, включающего окисление биогенного сероводорода кислородом вод поверхностного формирования, становится понятной выявленная А. С. Соколовым (1958) приуроченность эпигенетических серных месторождений только к структурам с нарушенной и размытой кровлей.

После исследований Г. А. Беленицкой (1969), показавшей на примере Гаурдакского месторождения механизм перемещения зоны серообразования в зависимости от изменения положения местного базиса эрозии в четвертичное время, отпали, как нам кажется, последние сомнения в важном значении реакции окисления сероводорода кислородом подземных вод.

Возвращаясь к проблемам сингенетического сероаккумуляции, необходимо отметить, что в последние годы эта гипотеза обсуждается очень мало, хотя во всех опубликованных классификациях осадочных серных месторождений (Юшкин, 1968; Отрешко, 1968,) такой тип месторождений выделяется.

Противники сингенетической, или седиментационно-диагенетической, гипотезы серообразования часто ссылаются на отсутствие фактических данных, характеризующих содержание самородной серы в илах современных сероводородных водоемов. В связи с этим нами были отобраны илы озер Соленого и Серного и мелководные илы Сиваша, в которых были проведены определения содержания элементарной серы.

Таблица 4

Содержание элементарной серы в иловых отложениях сероводородных водоемов  
(в % на сухой вес илов)

Водоем	S	Авторы
Западная часть Сиваша *	0,43—1,02	—
Озеро Соленое, Архангельской области *	0,40—1,80	—
Озеро Серное, Куйбышевской области	0,40—5,30	Соколова, Каравайко, 1964
Молочный ручей, вытекающий из серного озера	До 9	Иванов, 1964 <sub>2</sub>
Киренаикские озера, Северная Африка	До 50	Butlin, Postgate, 1952

\* Анализы аналитических лабораторий Гос. ин-та горно-химич. сырья и Ин-та океанологии АН СССР.

В проанализированных пробах (табл. 4) встречаются заметные количества элементарной серы. Остановившись на возможных причинах сравнительно низкого содержания самородной серы в илах сероводородных водоемов, мы уже указывали (Иванов, 1964, стр. 335—338) на два возможных механизма разубоживания серосодержания в илах. Данные табл. 5 показывают, что по мере углубления в толще ила

Абсолютное и относительное содержание различных форм серы в иловых отложениях озера Соленого

Место отбора		Влажность, %	Форма серы					Сумма
			сульфидная	элементарная	пиритная	органическая	сульфатная	
Прибрежный ил, глубина 0,6 м	Горизонт 2—4 см	79,16	1,140 *	0,468	0,810	0,227	0,291	2,936
			38,8	15,5	27,3	8,4	10,0	100
	Горизонт 10—12 см	71,25	0,414	0,49	1,89	0,539	0,254	3,587
			11,3	13,7	50,5	17,4	7,1	100
Коловка ила с глубины 3 м	Горизонт 3—6 см	77,96	0,99	0,187	0,44	0,16	0,252	2,029
			48,8	9,2	21,6	8,0	12,4	100
	Горизонт 10—12 см	75,39	1,40	0,303	1,20	0,29	0,149	3,342
			41,9	9,1	35,9	8,6	4,5	100

Примечание: Анализы выполнены в гидрохимической лаборатории Института океанологии АН СССР под руководством И. И. Волкова.

\* В числителе — содержание различных форм серы в процентах на сухой вес ила; в знаменателе — относительное содержание в процентах от суммарного содержания серы соединений.

относительное содержание самородной серы уменьшается, а содержание пиритной серы возрастает, хотя содержание восстановленных соединений серы увеличивается.

Из этих данных можно сделать вывод, что в водоемах гумидной зоны с обильным поступлением терригенного материала, к которым как раз и относится пойменное озеро Соленое, наиболее характерной формой восстановленных соединений серы в илах являются сульфиды железа.

Сначала часть сероводорода, образовавшегося в илах, выводится из дальнейшего круговорота серы в виде моносulfида железа, а затем в процессе диагенеза происходит присоединение к нему части самородной серы илов с образованием пирита.

Элементарная сера, образовавшаяся при химическом или микробиологическом окислении сероводорода, геохимически устойчива лишь в довольно узком интервале значений рН и Eh и может быть в дальнейшем окислена до сульфатов. Этот процесс наблюдается, в частности, при культивировании всех микроорганизмов, окисляющих сероводород, сульфиды или тиосульфаты, в том случае, когда в питательной среде оказываются исчерпанными более восстановленные, чем сера, окисляемые соединения.

Исследование микробного населения сероносных пород из зон окисления месторождений самородной серы показало, что во всех образцах с визуальными признаками окисления серы всегда обнаруживаются тионовые бактерии, окисляющие серу до серной кислоты (Иванов и др., 1958; Иванов, 1964; Соколова, Каравайко, 1964). При этом было обнаружено, что в рудах различного минерального состава преимущественное значение в окислении серы принадлежит различным группам тионовых бактерий. Так, например, в интенсивно окисляющихся карбонатных рудах Роздольского месторождения основной группой оказались бактерии *Th. thioragus*, а в силикатных рудах Каракумского месторождения и рудах вулканогенных месторождений (Леин, Иванов, 1970) ведущей группой оказались бактерии *Th. thiooxidans*.

Большое внимание было уделено лабораторному моделированию процесса окисления серных руд. Опыты Соколовой и Каравайко (1964) с рудами Роздольского месторождения и эксперименты Заварзина (Заварзин и др., 1967) с вулканогенными сероносными породами вполне определенно доказали, что в отсутствие микрофлоры процесс окисления серы в рудах практически не происходит.

Изучение окислительной деятельности тионовых бактерий в месторождениях самородной серы, помимо теоретического интереса, сразу же приобрело и несомненное практическое значение. Достаточно напомнить о геологически мгновенном окислении самородной серы на рудном складе Роздольского месторождения, обусловленном развитием тионовых бактерий. В качестве другого примера можно привести данные по распространению *Th. thiooxidans* в источниках и поверхностных водотоках Камчатки (Леин, Иванов, 1970).

Летом 1965 г. при изучении распространения *Th. thiooxidans* в пробах воды из Северокамчатского сероносного бассейна было отмечено, что эта микрофлора обнаруживается лишь в водах, дренирующих зоны окисления серных месторождений и серопроявлений. Из этой стройной схемы выпали результаты анализа воды речки Правый Малетойваям, на которой в то время самородная сера не была известна. Однако через два года после проведения комплекса геофизических и буровых работ в этом районе было выявлено месторождение Юбилейное.

Следовательно, изучение распространения специфических тионовых бактерий, окисляющих самородную серу, может быть использовано для разработки микробиологического поискового метода на самородную серу.

## ЛИТЕРАТУРА

- Алексеев И. И.* Сера Предкарпатья. Изд-во «Недра», 1967.
- Андреевский И. Д.* Влияние микрофлоры третьего пласта Ярегского месторождения на изменение состава и свойств нефти.— Труды Ин-та микробиологии, 1961, вып. 3.
- Беленицкая Г. А.* Палеогеоморфологический и гидрогеохимический критерии при изучении сероносности сульфатоносных толщ.— Докл. АН СССР, 1969, 184, вып. 6.
- Виноградов А. П., Гриненко В. А., Устинов В. И.* Происхождение Предкарпатских серных месторождений по изотопному составу  $S^{32}/S^{34}$  и  $C^{12}/C^{13}$ .— Геохимия, 1961, № 10.
- Виноградов А. П., Гриненко В. А., Устинов В. И.* Изотопный состав серы и углерода в руде месторождения Шор-су (Узбекистан).— Геохимия, 1964, № 11.
- Гасанов М. В.* Биогенное восстановление сульфатов в пластовых условиях при заводнении нефтяных месторождений морской водой.— Труды Ин-та микробиологии, 1961, вып. 9.
- Гинзбург-Караичева Т. Л.* Микробиологические исследования серно-солевых вод Апшерона.— Азерб. нефт. хоз-во, 1926, № 6—7.
- Заварзин Г. А., Васильева П. В., Трыкова В. В.* Об участии микроорганизмов в поствулканических процессах.— Изв. АН СССР, серия биол., 1967, № 4.
- Иванов М. В.* Применение изотопов для изучения интенсивности процесса редукции сульфатов в озере Беловодь.— Микробиология, 1956, 25, вып. 3.
- Иванов М. В.* Участие микроорганизмов в образовании отложений серы в Шор-Су.— Микробиология, 1957, 26, № 5.
- Иванов М. В.* Роль микроорганизмов в генезисе месторождений самородной серы. Изд-во «Наука», 1964.
- Иванов М. В., Ляликова Н. Н., Кузнецов С. И.* Роль тионовых бактерий в выветривании горных пород и сульфидных руд.— Изв. АН СССР, серия биол., 1958, № 2.
- Иванов М. В., Тербкова Л. С.* 1. Изучение микробиологических процессов образования сероводорода в Соленом озере. Сообщение I.— Микробиология, 1959, 28, вып. 2.
- Иванов М. В., Тербкова Л. С.* 2. Изучение микробиологических процессов образования сероводорода в Соленом озере. Сообщение II.— Микробиология, 1959, 28, вып. 3.
- Иванов М. В., Рыжова В. Н.* Интенсивность образования сероводорода в грунтах литорали Баренцева моря.— Докл. АН СССР, 1960, 130, № 1.
- Левенсон В. Э.* Геохимическая битуминология и ее проблемы, т. 3. Изд-во АН СССР, 1963.
- Лейн А. Ю., Иванов М. В.* Экзогенное разрушение вулканических серных руд.— В сб. «Геология и минералогия коры выветривания». Изд-во «Наука», 1970.
- Отрешко А. И.* 1. Сероносные провинции СССР.— Труды Геол. ин-та г. Казани, 1968, вып. 20.
- Отрешко А. И.* 2. Генетические типы месторождений самородной серы.— Труды Геол. ин-та г. Казани, 1968, вып. 20.
- Померанц Л. Б.* Микробиологические процессы в подземных водах Гаурдакского серного месторождения.— Докл. АН СССР, 1968, 179, № 4.
- Рубенчик Л. И.* Сульфатредуцирующие бактерии. Изд-во АН СССР, 1947.
- Рыжова В. Н., Иванов М. В.* Микробиологические исследования Прикарпатских серных месторождений. Сообщение VI.— Микробиология, 1961, 30, вып. 6.
- Смирнова З. С.* Определение границы проникновения бактерий из глинистого раствора в керны различных пород.— Микробиология, 1957, 26, вып. 6.

- Соколов А. С. Основные закономерности геологического строения и размещения осадочных месторождений самородной серы.— Сов. геол., 1958, № 5.
- Соколова Г. А., Каравайко Г. И. Физиология и геохимическая деятельность тионовых бактерий. Изд-во «Наука», 1964.
- Сорокин Ю. И. К вопросу о способности сульфатредуцирующих бактерий использовать метан для восстановления сульфатов до сероводорода.— Докл. АН СССР, 1957, 115, вып. 4.
- Сорокин Ю. И. Микробиологические исследования Черного моря.— Микробиология, 1962, 31, вып. 6.
- Сорокин Ю. И. Взаимосвязь микробиологических процессов круговорота серы и углерода в меромектическом озере Беловодь.— Труды Ин-та биол. внутр. вод. 1966, вып. 12 (15).
- Сорокин Ю. И. Первичная продукция и микробиологические процессы в озере Гек-Гель.— Микробиология, 1968, 37, вып. 2.
- Уклонский А. С. Парагенезис серы и нефти. Ташкент, Изд-во Узб. фил. АН СССР, 1940.
- Юшкин Н. П. Минералогия и парагенезис самородной серы в экзогенных месторождениях. Изд-во «Наука», 1968.
- Bastin K. H. The presents of sulphate reducing bacteria in oil field waters.— Science, 1926, 63, N 1618.
- Butlin K. R., Postgate J. R. The mikrobiological formation of sulphur in Cirenaiacan laces.— «Biology of Deserta», Inst. of Biol. London, 1952.
- Campbell L. L., Postgate J. R. Classification of the sporeforming sulfatreducing bacteria.— Bact. revs., 1965, N 29.
- Dessau G., Jensen M. L., Nakai N. Geology and isotopic studies of Sicilian sulphur deposits.— Econ. Geol., 1962, 37, N 3.
- Feely H. W., Kulp J. L. Origin of Gulf coast saltdome sulphur deposits.— Bull. Amer. Petrol. Geol., 1957, 41, N 8.
- Hunt W. F. The origin of the sulphur deposits of Sicily.— Econ. Geol., 1915, 10, N 6.
- Goldman M. I. Deformation, metamorfism and mineralization in gypsum-anhydrite caprock.— Mem. Geol. Soc. Amer., 1952, 50.

## НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ГЕОХИМИИ ИЗОТОПОВ СЕРЫ

В. И. Виноградов

Сера, по определению В. И. Вернадского, относится к числу циклических элементов, т. е. элементов, которые в ходе геологической истории совершают круговорот в пределах земной коры. Характерной чертой циклических элементов является их тесная связь с биосферой. Очевидно, что месторождения самородной серы, рассмотрению генезиса которых посвящена настоящая конференция, должны закономерно возникать на определенных этапах геохимической жизни атомов серы. Представляется небезынтересным попытаться установить основные моменты в циклическом круговороте серы. В последнее время подход к этой проблеме стал возможен

благодаря развивающемуся методу изотопных исследований. Ниже делается попытка показать основные закономерности в распределении изотопов серы на различных этапах ее миграционных циклов. Для этого будут кратко охарактеризованы процессы осадконакопления и диагенеза, катагенеза, метаморфизма и, наконец, вулканизма.

Напомним, что в качестве основного эталона, с которым сопоставляется изотопный состав серы земных образцов, используется сера метеоритного троилита. Принимается, как постулат, что космическое вещество, из которого образовалась наша планета, имело строго постоянный изотопный состав серы, равный метеоритному. В настоящее время нет ни одного факта, который противоречил бы этому. Для выражения изотопного состава здесь будут использованы значения  $\delta S^{34}\text{‰}$ , которые показывают, на сколько промилль концентрация тяжелого изотопа  $S^{34}$  в образце отличается от эталона (серы метеоритного троилита). В случае относительного утяжеления образца значения  $\delta S^{34}$  положительны, в случае облегчения — отрицательны.

### Поведение изотопов серы в ходе осадконакопления и раннего диагенеза

Основной причиной разделения изотопов серы в земной коре является процесс сульфатредукции. В условиях низких температур она осуществляется под влиянием сульфатредуцирующих бактерий. Процесс этот в планетарном масштабе идет в донных илах водоемов. В результате возникающий сульфид обогащается легким изотопом серы, а в оставшемся сульфате накапливается ее тяжелый изотоп. Степень изотопного разделения зависит от многих причин и в первую очередь от скорости реакции и от того, насколько легко в иловом растворе восстанавливается запас расходуемого сульфата. При затрудненном обмене илового раствора с придонной водой практически весь сульфат редуцируется и, естественно, что суммарный изотопный состав серы  $H_2S$  не будет отличаться от состава исходной сульфатной серы. Основные работы по изучению изотопного состава серы современных морских осадков выполнили А. П. Виноградов, В. А. Гриненко и В. И. Устинов (1962) на примере отложений Черного моря и Каплан, Эмери и Риттенберг (Kaplan a. o., 1963) для Калифорнийского побережья.

Из этих и некоторых других работ четко следуют две основные закономерности в распределении изотопов сульфидной серы: во-первых, сульфидная сера современных осадков на 20—30‰ обогащена легким изотопом; во-вторых, это обо-

гашение чрезвычайно неравномерно по площади и глубине осадка. Изотопный состав сульфидной серы в кислородной области Черного моря в разных точках опробования колебался от  $-10$  до  $-37\%$ . В пределах одного и того же керна на  $10$  см по глубине изотопный состав троилитной серы различался на  $10\%$ . В сероводородной зоне Черного моря изотопный состав сульфидной серы в верхней пленке ила был более однороден. Но и здесь колебания  $\delta S^{34}$  в разных точках опробования достигали  $10\%$ . Значительно больший разброс значений  $\delta S^{34}$  отмечался по разрезу иловых отложений. Так, в интервале глубин от  $0$  до  $2,5$  м изотопный состав сульфидной серы колебался в пределах от  $+13$  до  $-29\%$ . В районе Калифорнийского побережья были опробованы осадки из четырех впадин (трогов) различных по окислительно-восстановительным условиям осадконакопления. Изотопный состав серы как в пределах каждой из колонок ила по глубине, так и в различных впадинах варьирует в широких пределах (табл. 1).

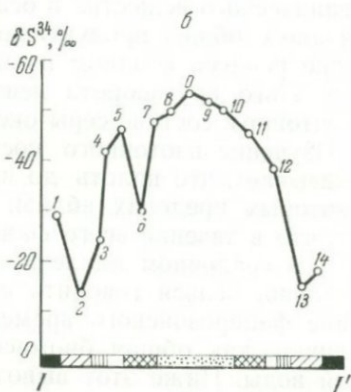
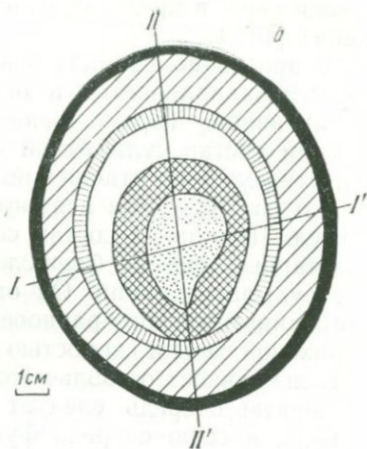
Таблица 1

Изотопный состав пиритной серы в колонках ила из четырех впадин Калифорнийского побережья

Санта-Барбара		Санта-Моника		Санта-Катарина		Сан-Диего	
Глубина, см	$\delta S^{34}\%$	Глубина, см	$\delta S^{34}\%$	Глубина, см	$\delta S^{34}\%$	Глубина, см	$\delta S^{34}\%$
0—10	-26,6	0—10	-10,7	0—10	-29,9	0—10	+3,1
90—100	-17,3	65—75	-15,1	120—125	-34,0	90—100	-28,8
260—270	-18,6	380—390	-10,7	360—370	-7,7	240—250	-34,6
360—370	-19,9						

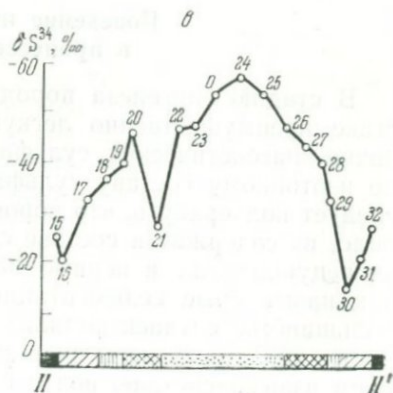
Оценивая приведенные данные, следует учитывать, что при извлечении серы для анализа происходит некоторое усреднение ее изотопного состава, так как одновременно обрабатывается значительная масса образца. При точечном опробовании разброс значений  $\delta S^{34}$  был бы, вероятно, еще выше. Понять причину этого разброса нетрудно. Свежий осадок представляет собой чрезвычайно неравновесную систему. Исходная неравновесность осадка и служит главной причиной его диагенетических преобразований. Естественно, что в каждом горизонте, зоне, а иногда и точке осадка динамика процесса сульфатредукции и соответствующий изотопный эффект могут быть различны. При последующем уплотнении осадка и его литификации различные зоны осадка окажутся сближенными и разброс изотопных отношений сульфидной се-

ры окажется еще большим. Конечно, возможны случаи, когда в связи с большой однородностью осадка на всей площади его накопления изотопный состав сульфидной серы окажется относительно однородным. Однако нужно, чтобы эта однородность хорошо выдерживалась и во времени. На примере изотопного состава серы конкреций, растущих в сравнительно однородной обстановке, легко видеть, что соблюдение условий одинаковости проявления изотопного эффекта при образовании диagenетических сульфидов должно рассматриваться больше как исключение, чем как правило. Так, например, изотопный состав сульфидной серы из диктионемовых сланцев Прибалтики, усредненных по серии разрезов, колебался в пределах  $-15$  —  $-27\text{‰}$ . В одном из разрезов в карьере Маарду изотопный состав серы пиритных конкреций, собранных в верхней, средней и нижней частях разреза, был равен соответственно  $-14,7$ ;  $-25,6$  и  $-18,0\text{‰}$  при общей мощности диктионемовых сланцев около 3 м. По-видимому, опробование отдельных конкреций привело бы к еще большему разбросу изотопных отношений серы. Насколько велики могут быть вариации изотопных отно-



Фиг. 1. Вариации изотопного состава серы в пределах пиритной конкреции. Точечное опробование

а — план; б — разрез по линии I — I',  
в — разрез по линии II — II'



шений серы в пределах отдельных конкреций, дает представление фиг. 1.

В противоположность осадочным сульфидам тяжелый изотоп  $S^{34}$  накапливается в океанических сульфатах. Благодаря активному перемешиванию масс океанической воды изотопный состав сульфатной серы океанов очень однороден. Он утяжелен по отношению к составу серы метеоритов примерно на 20%. Эта величина имеет большой геохимический смысл. Изотопный состав серы океанического сульфата есть суммарный эффект бесчисленного множества единичных актов сульфатредукции. Он определяется как результат сложного динамического равновесия между привнесом легкой материковой серы и скоростью сульфатредукции. Указанное равновесие зависит от большого количества факторов. Среди них в первую очередь следует выделить содержание сульфата в воде, в свою очередь функционально связанного с общей соленостью океана, и количество потребляемого бактериями органического вещества в осадках, которое сложным образом связано с общей продуктивностью биосферы планеты. Нарушение режима в одном из многочисленных звеньев сложной цепи этого круговорота неизбежно приводит к изменению в изотопном составе серы океанического сульфата.

Изучение изотопного состава серы древних эвапоритов показывает, что вплоть до нижнего кембрия он колебался в некоторых пределах вблизи значения  $\delta S^{34}$  20%. Это значит, что в течение всего фанерозоя динамический круговорот серы в осадочном цикле принципиально не менялся. Следовательно, нельзя говорить о направленном изменении в течение фанерозойского времени таких важных планетарных величин, как общая биомасса Земли и соленость океанической воды. Ниже этот вывод будет распространен на значительно больший отрезок геологического времени.

### **Поведение изотопов серы в процессе эпигенеза**

В стадию эпигенеза породы вступают, имея в своем составе преимущественно легкую и разнообразную серу осадочно-диагенетических сульфидов и тяжелую и однородную по изотопному составу сульфатную серу эвапоритов. Здесь следует подчеркнуть, что поровые растворы осадков, как правило, не содержат в составе сульфатов, которые подвергаются редукции уже в первые моменты жизни осадка. Поэтому так называемые седиментационные воды в преобладающем большинстве случаев должны быть безсульфатны и сульфатность подземных вод целиком обязана своим происхождением взаимодействию вод с сульфатными породами. В отно-

сительно мягких термодинамических условиях эпигенеза сера осадочных сульфидов пассивна и сохраняет изотопный состав неизменным. Единственным источником геохимически активной, подвижной серы оказываются сульфаты эвапоритов. Мы не рассматриваем здесь случаев локальных проявлений сульфатных вод зоны окисления. В общем балансе серы, участвующей в осадочном цикле, роль их ничтожна. Основной геохимический процесс, который возвращает в активное подвижное состояние зафиксированную в осадках сульфатную серу, связан со взаимодействием сульфатов с органическим веществом. Как правило, в качестве восстановителя выступают нефти и углеводороды природного газа. Этот процесс ведет к образованию сероводорода, который широко участвует в образовании эпигенетических сульфидов и месторождений самородной серы. Условия сульфатредукции на стадии эпигенеза осадков специфичны. Восстанавливаемые сульфаты так или иначе проходят через стадию растворения. Изотопный эффект реакции будет зависеть от соотношения скоростей растворения сульфата и его восстановления. При малой скорости восстановления изотопное разделение может оказаться таким же, как и в случае диагенеза осадков. Чаще, однако, лимитирующим фактором здесь оказывается скорость растворения сульфатов, с чем и бывает связана низкая, как правило, сульфатность нефтяных вод. В последнем случае при ограниченном запасе сульфатов в сфере реакции изотопный состав серы образующегося  $H_2S$  будет мало отличаться от изотопного состава серы исходного сульфата. Можно полагать, что наиболее характерными для серы эпигенетических сульфидов будут положительные или близкие к нулевым значения  $\delta S^{34}$  и в редких случаях отрицательные.

Другой особенностью серы эпигенетических сульфидов должна быть относительная однородность ее изотопного состава на отдельных участках. Действительно, восстановление сульфатов в условиях пластового режима нефтяных вод часто носит характер установившегося процесса, и в результате изотопный состав серы  $H_2S$  оказывается однородным во времени и пространстве. Эта однородность усиливается еще тем, что сероводород до момента своей фиксации в виде трудно растворимого минерала успевает перемешаться. Проверить высказанные положения можно, изучая изотопный состав серы, сероводородных газов и нефтяных вод. Соответствующие данные представлены в табл. 2. Нетрудно видеть, что в пределах отдельных провинций или групп месторождений изотопный состав сульфидной серы нефтяных вод часто очень однообразен: преобладают положительные значения  $\delta S^{34}$ ; часто состав серы нефтяных вод оказывается близким к среднему для Земли.

Изотопный состав серы  $H_2S$  нефтяных вод и газов

Район	$\delta S^{34}$ , ‰		Автор
	от	до	
Западная Канада, месторождение Ледюк, девон, три определения	+12,6	+15,5	Thode, a. o., 1958
Западная Канада, провинция Альберта, девон, восемь определений на расстоянии 1500 км	+12,6	+13,8	То же
Волго-Уральская область, Пермь, месторождения: Городецкое, Яблоневское, Мухановское, Красноярское, Султановское	-1,0	-5,4	Еременко, Панкина, 1963
Волго-Уральская область, карбон, месторождения: Сызранское, Карлово-Сытовское, Яблоневый овраг, Стрельный овраг, Зольный овраг	+2,0	+5,6	То же
То же, месторождения: Белозерское, Мухановское, Радаевское, Калиновское, Кулешовское, Якушинское	-1,5	-10,0	» »
То же, бобриковский горизонт, 35 определений: район Самарской Луки	+2,0	+5,7	Панкина, Мехтиева, 1964
Восточные районы Волго-Уральской области	0	-5,8	То же
Ферганская депрессия, палеоген, четыре определения	+10,4	+16,4	Еременко, Панкина, 1963
Таджикская депрессия, палеоген, пять определений	+1,0	-4,1	Панкина и др., 1968
Западно-Туркменская впадина, Челекен, Боя-даг, красноцветная толща неогена	+10,5	+13,2	В. И. Виноградов
Апшерон, красноцветная толща неогена, одно определение	—	+14,2	То же
Аму-Дарьинская область, юра, четыре определения	+13,4	+15,7	В. И. Виноградов, Белый

Выявленные особенности позволяют использовать результаты изотопных определений для различия осадочно-диагенетических и эпигенетических сульфидов в осадочных породах. Так, с помощью изотопных данных четко устанавливается эпигенетический характер оруденения в некоторых стратиформных месторождениях спорного генезиса (Виноградов, 1969). Из изотопных данных с неизбежностью следует вывод об эпигенетическом происхождении и сероводорода, который

участвовал в образовании месторождений самородной серы (Grinenko, 1967). Как правило, самородная сера отличается положительными значениями  $\delta S^{34}$  и значительной однородностью изотопного состава в пределах отдельных месторождений.

На стадии эпигенеза часто создаются условия локального продуцирования сероводорода, например в очагах разгрузки подземных вод или на отдельных участках скоплений органического вещества среди пород, лишенных его. В подобных случаях сульфатредукция может протекать по-разному на соседних участках или точках; иногда процессы восстановления оказываются сопряженными с окислительными, и какой-то объем серы последовательно проходит через стадии восстановления, окисления и повторного восстановления. В результате изотопный состав сульфидной серы оказывается непостоянным и ее отличие от серы осадочно-диагенетических сульфидов в той или иной степени затушевывается. В общем объеме геохимически активной серы, участвующей в процессе эпигенеза, доля сероводорода, генерируемого в условиях установившегося режима восстановления, по-видимому, резко преобладает.

Сульфатная сера эвапоритов в ходе восстановления может оставаться неизменной либо постепенно утяжеляться. Поскольку растворение и восстановление сульфатов приурочено обычно к зонам проницаемости, трещиноватости, утяжеление сульфатов носит локальный характер. В общем, чем древнее порода, тем более вероятно обнаружение в ней зон утяжеленных сульфатов относительно исходного изотопного состава сульфатной серы.

### Серa в метаморфическом процессе

В стадию метаморфизма осадочные породы вступают, имея в составе серу осадочно-диагенетических сульфидов, отличающуюся преимущественно облегченным изотопным составом; серу эпигенетических сульфидов, преимущественно утяжеленную относительно среднего изотопного состава серы Земли, и серу осадочных сульфатов, обогащенную тяжелым изотопом  $S^{34}$ . Преобладание в составе данной конкретной породы того или иного генетического типа серы отразится на изотопном составе метаморфогенной серы. При глубоком метаморфизме пород мы вправе ожидать усреднения изотопного состава сульфидной серы. Вероятным результатом такого усреднения будет приближение значений  $\delta S^{34}$  метаморфогенных сульфидов к нулевому. Таким образом, специфические особенности распределения изотопов серы в осадоч-

ных породах в ходе метаморфизма могут исчезнуть. В некоторых случаях, однако, они сохраняются даже в наиболее глубоко метаморфизованных породах. В качестве примера сошлемся на результаты изучения изотопного состава серы древних метаморфических толщ КМА и Кривого Рога (Тугаринов, Гриненко, 1965), Южного Прибайкалья (Чухров и др., 1968), Памира и Алдана (Виноградов и др., 1969; Виноградов, Лицарев, настоящий сборник). Полученные данные, суммированные в табл. 3, показывают, что даже в ультраметаморфических породах архея — нижнего протерозоя в составе сульфатной и сульфидной серы метасоматитов сохраняются явные признаки ее осадочного происхождения. Наибольший геохимический интерес здесь представляют данные по изотопному составу сульфатной серы.

Таблица 3

Некоторые данные по изотопному составу серы древних ультраметаморфических образований

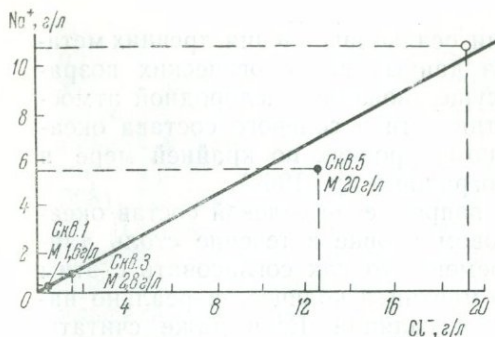
Район	Минералы	Характерные значения $\delta S^{34}$ , ‰	
		от	до
Юго-Западный Памир	Лазурит, сульфатная сера	+15,3	+16,4
То же	Лазурит, сульфидная сера	-5,3	-9,0
Южное Прибайкалье, Слюдянка	Апатит	+23,1	+26,3
То же	Скаполит	+13,8	+27,8
» »	Кальцит, сульфатная сера	+24,0	+27,8
» »	Пирротин	+25,0	
Южное Прибайкалье, месторождение Малая Быстрая	Лазурит, сульфатная сера	+48,6	+50,6
То же	Лазурит, сульфидная сера	+15,5	+24,0
» »	Мрамор, сульфидная сера	+16,8	+36,6
» »	Самородная сера	+30,5	+34,2
» »	Пирит	+32,4	+37,3

Обнаруженные значения  $\delta S^{34}$  сульфатов одинаково характерны для типичных минералов метасоматического происхождения и для сульфатной серы из горизонтов мраморизованных известняков. Аналогичный изотопный состав сульфатной серы с низкими значениями  $\delta S^{34}$  около +16 и +20‰ свойствен и эвапоритам фанерозойских морей. Это позволяет расширить сделанный выше вывод об относительном постоянстве солевого состава мирового океана и уровня биогенной активности («количества жизни» по выражению В. И. Вер-

надского) вплоть до времени осадконакопления древних метаморфических толщ. Анализ данных радиологических возрастов приводит к выводу о существовании кислородной атмосферы Земли, биогенной активности и солевого состава океана на близких к современному уровнях по крайней мере в течение 3000 млн. лет (Виноградов и др., 1969).

Возникает естественный вопрос: если солевой состав океана сохраняется на одинаковом уровне в течение столь длительного геологического времени, то как согласовать с этим представления о дегазации мантии и количестве реально наблюдаемых вулканических эксгаляций. Если даже считать, что интенсивность вулканической деятельности оставалась неизменной, за время 3000 млн. лет соленость океана должна была бы по крайней мере удвоиться, и если этого не произошло, значит газообразные компоненты вулканических выделений имеют в основном коровое происхождение, а поступление нового, ювенильного, материала вследствие дегазации мантии слишком мало, чтобы его можно было заметить. Признаки корового происхождения газообразных продуктов вулканических выделений можно надеяться обнаружить хотя бы в некоторых случаях в изотопном составе элементов. Как известно, они действительно обнаруживаются при изучении изотопного состава кислорода и водорода вулканических вод и аргона. Подробно рассматривались также признаки корового происхождения вулканической серы (Виноградов, 1964, 1966).

Серя в вулканический процесс может вовлекаться из прорываемых осадочных толщ, из насыщающих осадочные отложения подземных вод, а в случае прибрежного расположения вулканических аппаратов непосредственно из океанических вод. Последний из указанных процессов имеет, как представляется автору, важное значение в питании вулканических аппаратов летучими компонентами. Роль морских вод в питании гидротермальных систем областей современного вулканизма часто непосредственно видна из результатов химических анализов. На графиках в координатах концентраций отдельных компонентов раствора проявляется линейное расположение точек, которое свидетельствует о разбавлении морских вод пресными грунтовыми водами. Наиболее четко это показано в детальной работе по изучению термальных вод района Беппу на о-ве Кюсю (Kikkawa, Shiga, 1966). На графике (фиг. 2), построенном по данным В. М. Дуничева и И. И. Ризнич (1968), также видно, что термальные воды Горячего пляжа у подножья вулкана Менделеева на о-ве Кунашир разбавлены водами морского происхождения. Характерно, что почти во всех случаях содержание сульфатов в вулканических гидротермах понижено по отношению к дру-



Фиг. 2. Соотношение концентраций  $\text{Cl}^-$  и  $\text{Na}^+$  в термальных водах Горячего пляжа (по данным В. М. Дуничева и И. И. Ризнич)

гим компонентам солевого состава. Это может означать, что сульфат-ион сравнительно легко вступает в термометаморфические реакции. Удаление его из раствора можно объяснить термометаморфическим восстановлением до сероводорода.

Участие океанического сульфата в солевом составе вулканических гидротерм должно было бы найти отражение в изотопном составе серы. Ведь сера океанического сульфата обладает характерным значением  $\delta\text{S}^{34}$  (около  $+20\%$ ). Последующее восстановление сульфата в горизонтах термальных вод может привести к его дальнейшему утяжелению. Следовательно, сульфатная сера вулканических гидротерм, если в их питании участвуют воды морского происхождения, должна была бы иметь изотопный состав с  $\delta\text{S}^{34}$  около  $+20\%$  или более утяжеленный. Именно такой состав сульфатной серы обнаруживается в термальных водах Горячего пляжа ( $+17$  и  $+29\%$ ), в парогидротермах Новой Зеландии (Wilson, 1966) и в водах других гидротермальных систем (Виноградов, 1969). Сульфидная сера, возникающая в системах термальных вод, будет на  $10\text{—}20\%$  облегчена по отношению к составу серы исходных сульфатов. Наконец, на выходах вулканических газов за счет частичного окисления относительно легкого  $\text{H}_2\text{S}$  будет возникать столь же легкий сульфат. Разбавление приповерхностными водами зоны окисления глубинных вулканических вод приведет к смещению изотопного состава сульфатной серы в сторону его облегчения. Один из таких примеров был описан ранее (Виноградов и др., 1964). С указанной моделью хорошо согласуются данные по распределению изотопов серы в зонах активного вулканизма и в месторождениях вулканогенных серных руд. Как следует из данных табл. 4, на наиболее крупных из известных у нас месторождений вулканогенных серных руд — Новом и Малетойвайском — верхний предел изотопного состава сульфатной серы почти в точности равен изотопному составу серы океанического сульфата. Не исключено, что образование этих

Некоторые данные по изотопному составу серы  
вулканогенных серных руд

Месторождение	Минеральный вид	$\delta S^{34}$ , ‰	
		от	до
Малетойваямское *	Алунит	+19,7	+23,2
	Пирит	-8,0	-28,1
	Сера	-7,7	-11,7
Новое **	Алунит	-10,8	+23,2
	Пирит	-26,5	-4,8
	Сера	-21,1	+15,8
Серное кольцо	Алунит	+13,9	+16,1
	Пирит	-2,6	-16,1
	Сера	-10,0	+1,3
Половинное ***	Алунит	+12,1	—
	Пирит	-8,4	-19,0
	Сера	-10,3	-14,3

\* По образцам Г. М. Власова.

\*\* По образцам В. С. Знаменского.

\*\*\* По образцам Н. А. Озеровой.

серных месторождений связано с деятельностью гидротермальных систем, подпитываемых водами морского происхождения. Подробнее этот вопрос рассматривается в другом месте (Виноградов, 1969).

Итак, мы попытались по необходимости кратко рассмотреть поведение изотопов серы в различных геологических процессах. Ни в одном случае для объяснения реально наблюдаемых вариаций в изотопном составе серы нам не приходится обращаться к дополнительному привносу этого элемента из глубинных, подкорковых частей Земли. Сера, относясь к циклическим элементам, находится в постоянном круговороте в пределах земной коры, и те или иные проявления ее вблизи земной поверхности являются лишь отдельными этапами ее миграционных циклов. Изучение изотопного состава серы позволяет глубже понять причины и закономерности ее миграции.

- Виноградов А. П., Грищенко В. А., Устинов В. И. Изотопный состав соединений серы в Черном море.— *Геохимия*, 1962, № 10.
- Виноградов В. И. Изотопный состав и происхождение вулканической серы.— *Геология рудн. местор.*, 1964, № 3.
- Виноградов В. И. К вопросу о происхождении вулканической серы. В кн. «Очерки геохимии эндогенных и гипергенных процессов». Изд-во «Наука», 1966.
- Виноградов В. И. Изотопный состав серы и вопросы генезиса стратиформных месторождений свинца и цинка.— *Литол. и пол. ископ.*, 1969, № 5.
- Виноградов В. И., Борисова В. Н., Сюй-Юн-Чан. Происхождение вулканических сульфатов. Докл. АН СССР, 1964, 158, № 3.
- Виноградов В. И., Иванов И. Б., Лицарев М. А., Перцев Н. Н., Шанин Л. Л. О возрасте кислородной атмосферы Земли.— Докл. АН СССР, 1969, 188, № 5.
- Дуничев В. М., Ризнич И. И. Парогидротермы Горячего Пляжа (новые данные по результатам буровых работ 1966 г.).— *Бюлл. вулканол. станций*, 1968, № 44.
- Еремченко Н. А., Панкина Р. Г. Изменение изотопного состава серы в нефтях и газах в зависимости от возраста вмещающих отложений. В кн. «Химия земной коры», т. 1. Изд-во АН СССР, 1963.
- Панкина Р. Г., Мехтиева В. А. Изотопный состав серы  $H_2S$  попутных газов Бобринского горизонта Волго-Уральской области.— *Геохимия*, 1964, № 9.
- Панкина Р. Г., Мехтиева В. Л., Чурмантеева М. Н. К вопросу о происхождении палеогеновых нефтей Таджикской депрессии по данным изотопных исследований. В кн. «Генезис нефти и газа». Изд-во «Наука», 1968.
- Тугаринов А. И., Грищенко В. А. Условия седиментации нижнепротерозойских формаций по данным вариаций изотопного состава серы в сульфидах. В кн. «Проблемы геохимии». Изд-во «Наука». 1965.
- Чухров Ф. В., Виноградов В. И., Ермилова Л. П. К вопросу о фракционировании изотопов серы и протерозое. Изв. АН СССР, серия геол., 1968, № 11.
- Grinenko W. A. Untersuchung der Bildungsverhältnisse sedimentären Schwefellagerstätten mit Hilfe der Isotopenanalyse.— *Berichte Deutsch. Ges. geol. Wiss.*, B., Min. Lagerstätten, 1967, 12, N 1.
- Kikawa K., Shiga S. Relations between halogen contents of hot spring water.— *Sp. Contr., Geophys. Inst. Kyoto Univers.*, 1966, N 6.
- Kaplan I. R., Emery K. O., Rittenberg S. C. The distribution and isotopic abundance of Sulfur in recent marine sediments. of southern California.— *Geoch. Cosmoch. Acta*, 1963, 27, № 4.
- Thode H. G., Monster J., Danford H. B. Sulfur isotope abundances in petroleum and associated materials.— *Amer. Assoc. Petrol. Geol. Bull.*, 1958, 42, № 11.
- Wilson S. H. Sulfur isotope ratios in relation to volcanological and geothermal problems.— *Bull. Volcan.*, 1966, 29.

## ГЕНЕТИЧЕСКАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ МЕСТОРОЖДЕНИЙ САМОРОДНОЙ СЕРЫ

А. С. Соколов

Огромное число известных месторождений и проявлений серы генетически многообразны, и для того чтобы в них разобраться, а также выделить наиболее важные промышлен-

ленные типы месторождений серы, необходима их классификация.

С тех пор как начали отмечать различные по генезису месторождения серы, стали создавать и их классификации. Выделение различных типов месторождений серы мы находим уже в трудах М. В. Ломоносова (1803), В. М. Севергина (1807), Д. И. Соколова (1832), Лякруа (Lacroix, 1897) и др. Хорошо известны классификации, предложенные В. И. Вернадским (1910), П. М. Мурзаевым (Mursaiev, 1937), А. С. Уклонским (1940), Б. Я. Меренковым и М. В. Муратовым (1942), П. М. Татариновым (1934, 1946).

Схема П. М. Татаринова, отражающая геологические условия образования выделяемых типов месторождений и соответствующая общей генетической классификации месторождений полезных ископаемых, имеет важное значение.

По существу все главнейшие процессы и источники выделения самородной серы отражены уже в классификации В. И. Вернадского. Правда, в ней недостаточно показаны геологические условия процессов серообразования, но они были обрисованы им при описании конкретных месторождений и проявлений серы. В. И. Вернадский первый подчеркнул огромную роль биохимических процессов в природном круговороте серы, что получило дальнейшее развитие и конкретизацию в очень многих работах, особенно в трудах А. В. Данова (1936), а в последние годы в работах С. И. Кузнецова, М. В. Иванова, Н. Н. Ляликовой (1962), М. В. Иванова (1964) и др.

Ограниченность данных того времени по геологическим условиям нахождения серы обусловила переоценку В. И. Вернадским процессов седиментационного образования серы, и это тоже наложило влияние на представления очень многих последующих исследователей. А. В. Данов относил к этому типу даже Каракумские месторождения, Чангырташ и многие другие. Долгое время Гаурдакское месторождение считалось классическим примером месторождения седиментационного типа, и только в последние годы детальные геологические исследования позволили окончательно отказаться от этого представления. То же самое сейчас происходит в отношении Прикарпатских и Средневожских месторождений, которые некоторыми исследователями еще относятся к седиментационным. Но быстро накапливающиеся разведочные и эксплуатационные геологические данные об этих месторождениях также не подтверждают эту концепцию.

В. И. Вернадский, отмечая огромную роль биохимических процессов серообразования, в то же время не придавал им исключительного значения. В частности, очень важный для генезиса серы процесс редукции сульфатов представлялся

В. И. Вернадским не только биохимическим, но и чисто химическим. Он писал, что «гипс и углеводороды в областях земной коры с более высокой температурой — 50° С и выше — в среде, бедной свободным кислородом, совместно неустойчивы, входят в химическую реакцию...» (Вернадский, 1959, стр. 574). На эту неизбежность химического взаимодействия сульфатов и углеводородов как движущую силу процессов образования серы обращают внимание очень многие исследователи: А. С. Уклонский (1940), Л. В. Пустовалов (1940), Берг (Berg, 1917) и др.

К сожалению, нам до сих пор достоверно неизвестны физико-химические условия, в которых протекает эта реакция; во всяком случае они отличны от тех, в которых до сего времени пытались лабораторно воспроизвести этот процесс. С. М. Григорьеву (1954) удалось осуществить чисто химическое взаимодействие сульфатов с метаном в эксперименте, производившимся в условиях температур и давления, близких к тем, которые предполагаются в зонах серообразования на глубине в несколько сот метров.

Хорошо известна давнишняя дискуссия об отнесении многих крупнейших месторождений серы к седиментационным или к вторичным эпигенетическим. Это наложило отпечаток на построение очень многих классификационных схем, в которых это различие было принято за основной классификационный признак с соответствующим выделением сингенетических и эпигенетических месторождений серы.

Начало этому положил еще в 1937 г. П. М. Мурзаев. Позднее оно красной чертой прошло во многих работах, например у М. В. Иванова (1964) и других, а И. П. Аверьянов (1966) взял этот принцип за основу даже при классификации вулканогенных месторождений.

В одной из самых последних и во многом очень правильной классификации Н. П. Юшкина (1968) экзогенные месторождения серы тоже подразделены прежде всего на сингенетические и эпигенетические. При этом тип метасоматических месторождений, в которых сера является одновременной, сингенетичной вмещающему ее известняку, Н. П. Юшкин отнес не к сингенетическим, а к эпигенетическим месторождениям. Н. В. Логвиненко в «Петрографии осадочных пород» (1967) и во многих других работах правильно отмечает, что термины «сингенез» и «эпигенез» следует применять для обозначения времени образования минерала по отношению к вмещающим породам. Следовательно, это термины стадимальные, а не генетические, и их не следует использовать при построении генетической классификации.

## Новая генетическая классификация месторождений серы

Из сказанного видно, какие трудности возникают при построении генетической классификации.

Первая трудность состоит в выборе основных принципов классификации. Здесь, по-видимому, следует брать за основу общую схему генетической классификации месторождений полезных ископаемых, которая в наиболее последовательном и общепризнанном виде предложена в работах П. М. Татарина (1963) и В. И. Смирнова (1965).

Вторая трудность возникает при переходе от общих классификационных подразделений к частным, конкретным, применительным к специфике месторождений серы, и в связи с необходимостью разместить в рамках ограниченного числа типов огромное многообразие геолого-геохимических процессов серообразования.

Третья, может быть одна из наибольших трудностей, выявляется при отнесении конкретных месторождений и серопроявлений к тому или иному генетическому типу. Она обусловлена не только различиями субъективных трактовок генезиса тех или иных месторождений, но также и тем, что многие из них представляют собой сложные образования, состоящие из наложенных друг на друга отдельных частей различных генетических типов, осложненных наличием переходных, промежуточных разновидностей.

Отчетливо представляя себе все эти трудности и пытаясь их преодолеть, в прилагаемой таблице (см. фигуру) даем новый вариант генетической классификации месторождений самородной серы. Эта классификация весьма близка к недавно опубликованной нами (Капитонов, Соколов, 1969).

Первые три подразделения предлагаемой схемы — группы, подгруппы и классы месторождений — описываем очень кратко, поскольку они почти полностью заимствованы из общих классификаций полезных ископаемых П. М. Татарина и В. И. Смирнова. Процесс формирования минералов и горных пород и их частного проявления в виде месторождений полезных ископаемых, происходит в трех основных геологических циклах, различающихся по природе геологических процессов и прежде всего по источникам энергии, их порождающих. Соответственно выделяются три группы месторождений: эндогенные или магматогенные, экзогенные, метаморфогенные. Самородная сера в силу своих физических свойств может существовать лишь при сравнительно низких температурах, лишь немного превышающих  $100^{\circ}\text{C}$ . К этому диапазону относятся экзогенные процессы и

лишь небольшая часть эндогенных, завершение которых происходит на поверхности или в приповерхностной зоне земной коры.

Следующие подразделения — подгруппы месторождений — выделяются по различию основных геологических условий, в которых протекают процессы образования месторождений. По этому признаку эндогенные месторождения обычно подразделяются на три подгруппы: магматические, пегматитовые и постмагматические. Месторождения серы могут образоваться и известны только постмагматические.

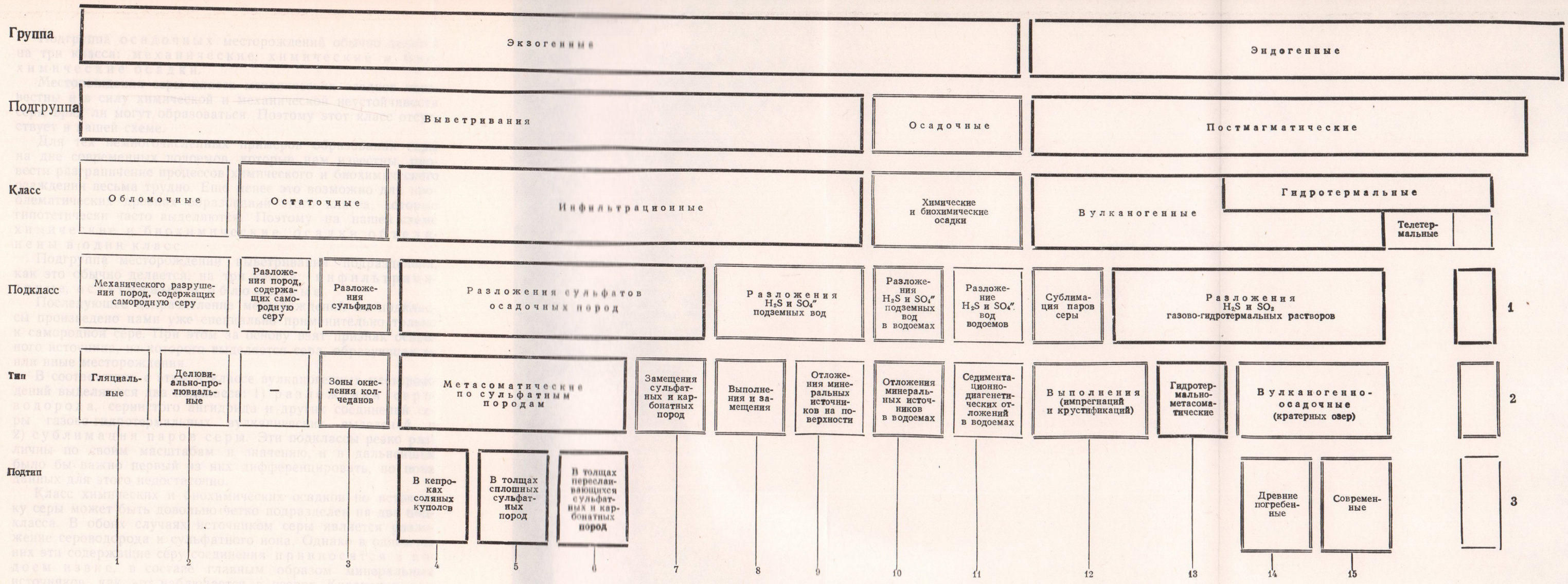
Экзогенные месторождения подразделяются на две подгруппы: осадочные и выветривания. В последнее время термин «выветривание» стали часто заменять иностранным словом «гипергенез». По существу эти понятия аналогичны (Логвиненко, 1967, и др.); по-видимому, лучше сохранить русское наименование.

Следующие подразделения месторождений — на классы — являются особенно важными. Здесь учитываются конкретные геологические условия их образования.

Подгруппа постмагматических месторождений по классификации П. М. Татарина подразделяются на три класса: пневматолитовые, гидротермальные и эксгальционные, или вулканогенные.

Однако применительно к серным месторождениям это подразделение не совсем точно. Под вулканическими эксгальциями П. М. Татарин (1963) подразумеваются газообразные или парообразные выделения на поверхности земли, в поверхностных водах или в самых верхних частях горных пород, связанные с процессами вулканизма. Между тем многие вулканогенные месторождения, и прежде всего гидротермально-метасоматические, не отвечают этому определению и по условиям своего образования ближе стоят к классу гидротермальных. Применительно к ним представляется более правомерным предложение В. И. Смирнова (1965) относить субвулканические месторождения к подгруппе гидротермальных, что и отражено на нашей схеме.

Но в классе гидротермальных месторождений могут образовываться не только вулканогенные месторождения серы, но и низкотемпературные месторождения малых глубин и приповерхностные. Хотя такое образование самородной серы пока специально не фиксировалось, оно, вероятно, существует и его следует выделять. Наиболее вероятно такая сера в так называемых телетермальных образованиях. По-видимому, такие месторождения, как в Диадинской долине в Турции, Карупано в Венесуэле, Термополис в США и многие другие, связанные с горячими источниками, принадлежат к этому классу.



Генетическая классификация месторождений самородной серы (составил А. С. Соколов, 1969 г.)

1 — главные промышленные типы месторождений; 2 — типы месторождений, имеющие промышленное значение; 3 — генетические типы серообразования непромышленного значения.  
 Примеры наиболее типичных и важных месторождений (цифры внизу): 1 — Эльбрусское; 2 — Алз-Даг; 3 — Соймоновская долина, Ильдикан; 4 — Джалтипан и Сан-Кристобаль (Мексика), Гарден-Айленд, Гранд-Айл, Кальказье, Сульфур (США); 5 — Загайпольское, Немировское, Роздольское, Язовское, Мишрак (Ирак), Сицилия (Италия), Гарнобжег (ПНР); 6 — Алексеевское, Водинское, Сырейско-Каменнодоль-

ское, Рас-Гемза (ОАР), Маноск (Франция); 7 — Туюн-Тау, Красноводское, Чангырташ, Шорсу, Чекур-Кошское, Кониль (Испания), Свешовице (ПНР); 8 — Душакское, Котур-Тепе, Каракумы, Шорсу (конгломератовые участки), Альбурз (Афганистан), Сиерра-де-Бандерас (Мексика), Вербилеу (СРР); 9 — Гажды, Трусовское, Ширын-Холой (МНР); 10 — Киринаикские озера (Ливия), Серное озеро; 11 — ?; 12 — Эбеко, Велиранг и Папандаян (Индонезия), Атосанобори и Осореяма (Япония), Такора (Перу), Ольягуэ (Чили), Нисирос (Греция); 13 — Ветровайское, Малетойвайское, Заозерное, Новое, Матсуо и Хоробец (Япония), Эль Винагре (Колумбия), Тьюакто (Чили); 14 — Телага-Терус (Индонезия); 15 — Эбеко, Кава-Иджен, Кава-Путих и Телага-Бодас (Индонезия)

Подгруппа осадочных месторождений обычно делится на три класса: механические, химические и биохимические осадки.

Месторождения серы класса механических осадков неизвестны и в силу химической и механической неустойчивости серы вряд ли могут образоваться. Поэтому этот класс отсутствует в нашей схеме.

Для тех немногочисленных примеров образования серы на дне современных водоемов, которые нам известны, провести разграничение процессов химического и биохимического осаждения весьма трудно. Еще менее это возможно для проблематических древних образований этого класса, которые гипотетически часто выделяются. Поэтому на нашей схеме химические и биохимические осадки объединены в один класс.

Подгруппа месторождений выветривания подразделена, как это обычно делается, на три класса: инфильтрационные, остаточные и обломочные.

Последующее подразделение месторождений на подклассы произведено нами уже специально применительно только к самородной сере. При этом за основу взят признак основного источника, из которого выделяется сера, образующая те или иные месторождения.

В соответствии с этим в классе вулканогенных месторождений выделяются два подкласса: 1) разложения сероводорода, сернистого ангидрида и других соединений серы газовой-гидротермальных вулканических выделений и 2) сублимация паров серы. Эти подклассы резко различны по своим масштабам и значению, и в дальнейшем было бы важно первый из них дифференцировать, но пока данных для этого недостаточно.

Класс химических и биохимических осадков по источнику серы может быть довольно четко подразделен на два подкласса. В обоих случаях источником серы является разложение сероводорода и сульфатного иона. Однако в одном из них эти содержащие серу соединения привносятся в водоем извне, в составе главным образом минеральных источников, как это наблюдается в озерах Киренаики и в Серном озере в г. Серноводске. В другом случае предполагается, что источником серы являются сульфаты, растворенные в водах самих водоемов. Известно, что мировой океан обладает колоссальным резервом таких сульфатов. Правда, примеры накопления самородной серы за счет разложения сульфатов вод самих бассейнов неизвестны.

Класс инфильтрационных месторождений серы — самый разнообразный и самый многочисленный по своим конкретным проявлениям. Весьма многообразны здесь и источники

образования самородной серы. Среди них мы выделяем два основных: 1) сульфаты, сероводород и другие содержащие серу соединения, растворенные в подземных водах, и 2) огромные массы сульфатных пород, заключенных в осадочных толщах. По нашим представлениям, этот подкласс включает все главнейшие мировые месторождения серы. Внешне их проявления часто весьма разнообразны, но все они характеризуются исключительно постоянными закономерными особенностями своего геологического строения, размещения и нахождения, что отражает их генетическое единство (Соколов, 1958, 1959, 1965). Следует отметить, что первым назвал месторождения серы этого класса инфильтрационными Е. Е. Захаров, который еще в 1954 г. отметил, что среди месторождений, «образующихся за счет сложного химического выветривания горных пород» и в формировании которых «большую роль играют инфильтрационные процессы», находятся наряду с другими также и «концентрации серы» (Захаров, 1954, стр. 207).

В классах остаточных и обломочных месторождений нам неизвестны более или менее значительные накопления самородной серы, хотя в прошлом отдельные объекты класса остаточных месторождений являлись предметом кустарной добычи. В то же время эти образования самородной серы весьма интересны по своим минералого-геохимическим проявлениям, и поэтому мы сочли нужным выделить их на нашей схеме.

К классу остаточных проявлений самородной серы относятся ее выделения за счет разложения сульфидов в зоне окисления. Геохимическим процессам, протекающим в этих условиях, посвящена обширная литература, прежде всего классический труд С. С. Смирнова (1936). Поэтому останавливаться на них нет необходимости. Теоретически можно себе представить возможность остаточного накопления самородной серы за счет ее выделения при выщелачивании вмещающих карбонатов. Такой процесс описан Б. В. Мерlichem и Н. М. Даценко (1963) на Роздольском месторождении, и это дает основание выделить соответствующий генетический подкласс.

Механическая и химическая неустойчивость серы исключает возможность накопления ее обломочных образований. Однако в аридных и нивальных условиях иногда встречаются обломки самородной серы и сероносных пород. Такие образцы были найдены в морене Приэльбрусья и Западной Туркмении (Ала-Даг). Они не могут иметь промышленного значения, но как поисковые признаки представляют интерес (Соколов, 1967; Соколов, Отрешко, 1968).

Следующая градация — тип месторождения — особенно

важна: здесь выделяются конкретные генетические типы серных месторождений.

Более 20 лет назад Г. М. Власов (1949) вслед за японским геологом Като предложил выделять среди вулканогенных месторождений серы три основных типа: 1) поверхностных отложений, 2) кратерно-озерных и 3) метасоматических. За прошедшее время в изучении этих месторождений сделано очень много, но эта их классификация осталась действенной и поныне (Власов, 1958, 1960). Эти же три типа отражены в последних классификационных схемах А. Ю. Лейн (1958), И. П. Аверьянова (1966) и других исследователей. Сохраняем это трехчленное деление и мы, выделяя три типа вулканогенных месторождений: 1) выполнения, или крустификаций и импрегнаций, 2) гидротермально-метасоматических и 3) вулканогенно-осадочных (кратерных озер). Последние подразделены на два подтипа: современные и древние, или погребенные. Следует заметить, что в работах И. П. Аверьянова (1966<sub>1</sub>; 1966<sub>2</sub>) приводятся интересные соображения о недооценке значения древних кратерно-озерных месторождений серы и что ряд таковых часто относится к иному генетическому типу. На примере очень интересного японского месторождения Сиретоко-Ивосан часто выделяют еще излившиеся месторождения серы или серные потоки. Их, вероятно, следует считать подтипом, который может образоваться за счет переплавления серы месторождений всех трех основных типов.

Среди вулканогенных месторождений серы самым перспективным представляются месторождения гидротермально-метасоматического типа. Они дают главную часть добываемой за рубежом вулканогенной серы. В последние годы стали отчетливо выявлять разнообразие гидротермально-метасоматических месторождений серы и необходимость их дифференциации на основе глубокого изучения их геологических особенностей и генезиса, получившие отражение в работах Г. М. Власова (1958, 1960 и др.), С. И. Набоко (1963), В. М. Еркина (1969), А. Ю. Лейн (1968), Соколов, Лейн (1969) и др.

В классе химических и биохимических осадков мы выделяем два генетических типа: 1) отложений минеральных источников в водоемах и 2) седиментационно-диагенетических отложений.

Эти два типа широко известны под названием сингенетических месторождений. Правильнее называть их седиментационными. На них следует остановиться, так как уже длительное время к ним относится ряд крупнейших серных месторождений мира. Накапливающиеся, особенно в последние годы, геологические данные противоречат этому. Горячим

противником точки зрения о седиментационном образовании месторождений серы за счет редукции сульфатов вод водоемов явился А. С. Уклонский (1938, 1940).

Используя фактические данные, накопленные микробиологами и гидрохимиками за последние годы, с ответом на точку зрения А. С. Уклонского выступил М. В. Иванов (1964). На примере ряда водоемов он убедительно показал возможность интенсивного образования больших количеств сероводорода за счет микробиологической редукции сульфатов. Однако ни в одном из рассмотренных им случаев образования и накопления самородной серы в илах водоемов зафиксировано не было.

В то же время примеры современных образующих серу водоемов известны, и они тоже подробно рассмотрены в работе М. В. Иванова. Это Киренаикские озера в Ливийской пустыне, Серное озеро в Серноводске и целый ряд кратерных озер вулканических областей. В этих озерах действительно отлагаются значительные количества серы, которая в ряде случаев даже эксплуатируется. Но в отличие от первой группы озер сероводород поступает здесь извне, в составе сероводородных источников. Таким образом, с одной стороны, существуют примеры бассейнов, продуцирующих сероводород, но не накапливающих самородную серу, а с другой — известны бассейны, в которых накапливается сера, но которые питаются сероводородом извне. Они представляют собой вполне отчетливый, реальный генетический тип месторождений самородной серы, выделенный в нашей классификации под названием «отложения минеральных источников в водоемах».

Примеры же седиментационных отложений серы, образующихся по «классической» схеме разложения сульфатов, находящихся в водах водоемов, неизвестны. И на нашей классификационной схеме на месте указания примеров месторождения этого типа мы вынуждены были поставить знак вопроса. Он означает, что по геологическим и геохимическим соображениям возможность образования месторождений такого типа сомнительна, так как для этого требуется совмещение резко противоположных биохимических процессов, протекающих в восстановительных и окислительных условиях, существенно отличных друг от друга, что очень хорошо показано в работах М. В. Иванова (1964). Высказанные здесь соображения дополняют критику «гипотезы сингенеза», которая была дана А. С. Уклонским (1964) по работам М. В. Иванова и П. М. Мурзаева.

Одним из наиболее широко распространенных в природе процессов образования серы является ее выделение за счет разложения сероводорода и сульфатов, растворенных в подземных водах. В соответствующем подклассе мы выделяем

два основных типа месторождений: 1) отложения минеральных источников на поверхности и 2) отложения в толщах пород путем выполнения и замещения.

Первый из этих типов широко известен и распространен. К нему относится, по-видимому, месторождение в Трусовском ущелье на Кавказе, изученное В. П. Петровым (1933).

Второй тип — выполнения и замещения — также подтверждается примерами, нередко значительными по масштабам. К нему относятся конгломератовые участки Шорсу, Каракумские месторождения и многие другие. Чаще всего эти месторождения представляют собой продукт окисления сероводорода в толщах проницаемых пород при вхождении поднимающихся сероводородных вод или отдельных струй в зону окисления, которая может формироваться на весьма различных глубинах. Очень часто при этом между породой и раствором происходят химические реакции, в результате которых самородная сера замещает отдельные минеральные образования, а не только выполняет пустоты и каверны в породе.

Следующий подкласс объединяет месторождения серы, образовавшиеся за счет разложения сульфатов осадочных пород. Это один из самых важных разделов классификации. Мы выделяем здесь два типа месторождений: 1) метасоматические по сульфатным породам и 2) замещения по сульфатным и карбонатным породам. Генетически это очень близкие между собой образования, возникшие полностью или преимущественно за счет разложения сульфатных пород, но в первом случае это типичные метасоматические образования, а во втором — замещения.

Примером последних является Шорсу, формирование которого очень обстоятельно описано Н. П. Юшкиным (1962, 1968). Сера вместе с вторичным кальцитом и некоторыми другими парагенными минералами отлагается на месте растворенного гипса, замещая его линзы, гнезда, прослой в первичных доломитах, на что первый обратил внимание В. В. Сахаров (1947). Характерна, как подчеркивает Н. П. Юшкин, двуступенчатость процесса — сначала растворение гипса, а затем восстановление сульфата, окисление сероводорода и выделение серы из раствора. Но как раз эта двуступенчатость и не позволяет называть данные месторождения метасоматическими. Это месторождение замещения и выполнения.

Тип месторождений, метасоматических по сульфатным породам, отличается тем, что реакция превращения сульфатов в серу и кальцит под воздействием углеводов протекает непрерывно, как образно говорят, «частичка за частич-

кой», в ионной форме, при перенасыщенных растворах, в микропоровых условиях, при сохранении породой твердого состояния и без изменения ее объема (Коржинский, 1955). Физико-химические условия и сам процесс метасоматоза сульфатных пород в сернокальцитовые представляются еще неясными. Можно предполагать, что процесс метасоматоза протекает в условиях повышенного давления и температуры, пока в практике лабораторных исследований этих процессов не применявшихся. Геологические же наблюдения (Соколов, 1965), подтвержденные в последние годы данными изотопных анализов серы и особенно углерода (Виноградов и др., 1961; Гриненко и др., 1965; Галимов и др., 1968; Мамчур, Лазарев, 1968; Мамчур, 1968 и др.), дают отчетливую картину превращения сульфатной породы под воздействием углеводородов с облегченным углеродом в сероносный известняк, содержащий тот же облегченный углерод, который совершенно несвойствен седиментационным карбонатам, включая и те, которые высаживаются при сульфатной редукции в придонных условиях. Выяснение механизма процесса метасоматоза представляет собой одну из важных задач геохимиков, минералогов и геологов. Из исследователей, кроме Н. П. Юшкина (1968), наиболее близко к выяснению процесса метасоматического превращения сульфата в серу и кальцит подошел И. С. Лазарев на примере месторождения Гаурдак.

По геологическим условиям в метасоматическом типе для сульфатных пород следует выделить три подтипа: 1) широко известные в кепроках соляных куполов, установленные пока только в США и Мексике; 2) метасоматические образования в толщах сплошных сульфатных пород; к этому подтипу относятся крупнейшие месторождения серы советского и польского Прикарпатья, их сицилийские аналоги, самое крупное в мире месторождение Мишрак в Ираке и месторождение Гаурдак в Средней Азии; 3) месторождения третьего подтипа образуются в толщах переслаивающихся сульфатных и карбонатных пород (их примером являются Алексеевское, Водинское и другие месторождения Поволжья, французские месторождения Маноск и Наробонское (V. C., 1948), очень сходные с нашей Алексеевкой, Рас-гемза в ОАР (Schnellmann, 1959)].

Для первых двух — главных по своему промышленному значению — подтипов инфильтрационно-метасоматических месторождений характерен исключительно чистый состав серных руд. Они на 90—98% состоят из кальцита и самородной серы. Весьма интересен факт значительного постоянства среднего содержания серы в рудах всех этих казалось бы разнообразных месторождений. Детальная разведка, опробование с десятками тысяч анализов, данные эксплуатации многих из

них показывают следующие цифры среднего содержания серы по месторождениям (в %): Роздольское 25,5; Язовское 25; Гаурдакское 24,5; Тарнобжег 25,5; Мишрак 23,4; Сицилия 22—24.

Точных данных о среднем содержании серы в кепроках соляных куполов нет, но имеющиеся сведения позволяют считать, что оно тоже составляет около 25%. По внешнему виду, микростроению и составу серные руды кепроков очень сходны с рудами наших прикарпатских месторождений. Здесь уместно будет привести состав типичного образца серной руды с купола Grand Escaille (США) по данным химического и спектрального (в скобках) анализов, выполненных в ГИГХС (в вес. %):  $S_{\text{эл}}$  27,05; CaO 38,97;  $CO_2$  30,81; MgO 0,76;  $SO_3$  0,60;  $SiO_2$  0,59;  $R_2O_3$  (в основном  $Al_2O_3$ ) 0,50;  $Na_2O$  0,1; SrO 0,09 (Ba 1; Mn 0,1; Li, Ti по 0,01; Pb, Cu, B по 0,001).

Сопоставление этих весьма близких между собой цифр содержания серы с ее содержанием в ангидрите, составляющем 23,5%, является весьма существенным подтверждением их генетического единства и метасоматической природы. Мы ограничимся перечислением ряда геологических фактов, подтверждающих метасоматическое происхождение по сульфатам этих месторождений:

1) наличие реликтов сульфатных пород среди сероносных известняков — на польском месторождении Пясечно сохранились, например, целые блоки неразложившихся сульфатных пород, которые даже существенно осложнили систему горнодобычных работ;

2) наличие в сероносных известняках реликтовых текстур сульфатных пород (Колтун, 1966; Pawlowska, 1962);

3) неровная, но резкая граница сероносных известняков с сульфатными породами; на юго-востоке южного участка Роздольского месторождения сероносные известняки оказались как бы проткнутыми иногда почти на всю мощность штоками реликтов гипсо-ангидритов; эти взаимоотношения, так же как и «тупой» переход сероносных известняков в пласты гипсо-ангидритов на Гаурдакском, Тейсаровском, на севере Язовского и на других месторождениях, никак не объяснишь даже самыми резкими фациальными переходами;

4) наличие в ангидритах Гаурдака слоя кремнистых конкреций, сохраняющегося и в сероносных известняках при переходе по простиранию ангидритов в сероносные известняки (Коган, 1961);

5) однотипность аксессуарных минеральных примесей в контактирующих ангидритах и сероносных известняках в Прикарпатье и на Гаурдаке (Коган, 1960);

6) отсутствие фауны в сероносных известняках Прикарпатье; огромные массы серной руды добыто на месторожде-

ниях Роздольском и Пяечно; десятки геологов просматривали их детальнейшим образом, но фауны в них так и не найдено.

Теория инфильтрационно-метасоматического происхождения серы еще очень молодая. Только в самое последнее время она получила признание геологов-производственников и именно через них сейчас получают новые геологические данные, подтверждающие ее справедливость. Разведчики Предкарпатья Г. Т. Саксеев и М. Ф. Суль, главный геолог Гаурдака И. С. Лазарев, опытный поисковик и разведчик серы Средней Азии М. Г. Горбачев, один из пионеров серной геологии начала 30-х годов Я. К. Писарчик и многие другие, наиболее близко соприкасающиеся в своей геологической работе с серными месторождениями, принимают теорию метасоматоза и обогащают ее все новыми фактическими данными и теоретической разработкой.

В заключение необходимо отметить, что охарактеризованное выше инфильтрационное происхождение метасоматических залежей серы В. И. Смирновым (1965) описано как основной процесс формирования месторождений самородной серы.

Предлагаемая схема генетической классификации серных месторождений, конечно, еще не совершенна. В ней, например, не получили отражения структурно-тектонические особенности месторождений серы, значение которых отмечалось уже давно (Уклонский, 1940; Теодорович, 1942; Коноплянцев, 1947) и важность которых для процессов серообразования отчетливо обоснована работами последнего десятилетия как для экзогенных (Соколов, 1958; 1959; 1965; 1969; Панин, 1969; Парникель, 1969; Лазарев, 1963; 1967; Яковлева, 1969; и др.), так и для эндогенных месторождений (Власов, 1960; Набоко, 1963). В предлагаемой классификации не отражены и некоторые другие факторы. По-видимому, было бы целесообразно организовать коллективную работу геологов для дальнейшего совершенствования генетической классификации, столь необходимой для правильного направления прогнозных, поисковых, разведочных и руднично-эксплуатационных работ по самородной сере.

## ЛИТЕРАТУРА

- Аверьянов И. П. 1. О классификации вулканических отложений самородной серы.— Труды Сахалинск. компл. н.-и. ин-та, 1966, вып. 16.
- Аверьянов И. П. 2. Гидротермально измененные породы и условия их образования.— Труды Сахалинск. компл. н.-и. ин-та, 1966, вып. 16.
- Вернадский В. И. Опыт описательной минералогии, т. I, Самородные элементы, вып. 3. С.-Пб., 1910; Избр. труды. Т. II. Изд-во АН СССР, 1955.
- Вернадский В. И. История минералов земной коры, Т. I, вып. 2, Л., 1927; Избр. труды Т. IV, кн. I. Изд-во АН СССР, 1959.

- Виноградов А. П., Гриненко В. А., Устинов В. И. Происхождение Предкарпатских серных месторождений по изотопному составу  $S^{32}/S^{34}$  и  $C^{12}/C^{13}$ .— Геохимия, 1961, № 10.
- Власов Г. М. Вулканические серные месторождения Японии.— Труды лаб. вулканол. и Камчатской вулканол. станции, 1949, вып. 6.
- Власов Г. М. Вулканические серные месторождения Камчатки и Курильских островов. В сб. «Материалы по исследованию химического сырья Дальнего Востока». Владивосток, 1958.
- Власов Г. М. Вулканические серные месторождения и некоторые вопросы приповерхностного рудообразования.— В сб. «Материалы по природным ресурсам Камчатки и Курильских островов», 1960.
- Галимов Э. М., Мамчур Г. П., Кузнецова Н. Г.  $C^{13}/C^{12}$  углерода рассеянных битумов из осадочных пород месторождений самородной серы Предкарпатья.— Геохимия, 1968, № 6.
- Григорьев С. М. О процессах образования и свойствах горючих ископаемых. М., 1954.
- Гриненко В. А., Мамчур Г. П., Сребродольский Б. И. Изотопный состав углерода карбонатов серных месторождений Прикарпатья.— Мин. сб. Львовск. гос. ун-та, 1966, № 20, вып. 2.
- Данов А. В. Об условиях образования серы в Средней Азии.— Труды ЦНИГРИ, 1936, вып. 88.
- Еркин В. М. Фациальные разновидности сероносных вторичных кварцитов.— Докл. АН СССР, 1969, 184.
- Захаров Е. Е. Месторождение полезного ископаемого.— БСЭ, изд. 2-е, т. 27, 1954.
- Иванов М. В. Роль микробиологических процессов в генезисе месторождений самородной серы. Изд-во «Наука», 1964.
- Капитонов М. Д., Соколов А. С. Графическая генетическая классификация месторождений самородной серы.— В сб. «Жизнь Земли». Изд-во МГУ, 1969.
- Коган В. Д. О второстепенных и аксессуарных минералах и гипсах Гаурдака.— Записки Всес. мин. об-ва, 1960, ч. 89, вып. 1.
- Коган В. Д. К вопросу о взаимоотношении гипса и самородной серы.— Мин. сб. Львовск. ун-та, 1961, № 15.
- Колтун В. И. О генезисе серных месторождений Предкарпатья по литологическим данным.— В кн. «Геология и геохимия серных месторождений Предкарпатья». Киев, 1966.
- Коноплянец А. А. Структурный поисковый критерий на месторождениях серы в Ферганской долине.— Техническая информация ГИГХС, 1947, № 2.
- Коржинский Д. С. Очерк метасоматических процессов.— В кн. «Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождениях». Изд-во АН СССР, 1955.
- Кузнецов С. И., Иванов М. В., Ляликова Н. Н. Введение в геологическую микробиологию. Изд-во АН СССР, 1962.
- Лазарев И. С. Геологические особенности строения и вопросы генезиса серных залежей Гаурдакского месторождения.— Промышленность горнохимического сырья и природных солей, 1963, вып. 1.
- Лазарев И. С. Продуктивные отложения Гаурдакского месторождения серы.— Изв. АН ТуркмССР, серия физ.-техн., хим. и геол. наук, 1967, № 2.
- Лешн А. Ю. Вещественный состав руд вулканогенных импрегнационно-метасоматических месторождений самородной серы.— Информ. бюлл. ГИГХС, 1968, вып. 1.
- Логвиненко Н. В. Петрография осадочных пород. М., 1967.
- Ломоносов М. В. Полное собрание сочинений, ч. IV, 1803.
- Мамчур Г. П. Изотопный состав углерода карбонатов глинистых серных руд Роздольского месторождения (Предкарпатья).— Геохимия, 1968, № 8.

- Мамчур Г. П., Лазарев И. С.* Изотопный состав углерода в карбонатах Гаурдакского месторождения серы.— *Геохимия*, 1968, № 7.
- Меренков Б. Я., Муратов М. В.* Неметаллические полезные ископаемые. Гостгеоллиздат, 1942.
- Мерлич Б. В., Даценко Н. М.* О характере процессов экзогенного разрушения серных руд Роздольского месторождения.— *Изв. ВУЗов. Геология и разведка*, 1963, № 10.
- Набоко С. И.* Гидротермальный метаморфизм пород в вулканических областях. Изд-во АН СССР, 1963.
- Панин Ф. И.* О геологии Гаурдакского месторождения.— В кн. «Геология месторождений самородной серы». Изд-во «Недра», 1969.
- Парникель Е. С.* Гаурдакское месторождение самородной серы.— В кн. «Геология месторождений самородной серы». Изд-во «Недра», 1969.
- Петров В. П.* Материалы к изучению месторождений серы в Труссовском ущелье.— Труды Петрогр. ин-та АН СССР, 1933, вып. 3.
- Пустовалов Л. В.* Петрография осадочных пород, ч. II. Гостоптехиздат, 1940.
- Сахаров В. В.* К вопросу о генезисе месторождения самородной серы в Шорсу.— *Гос. н.-и. ин-т горно-химич. сырья. Техн. информ.*, 1947, № 1.
- Севергин В. М.* Подробный словарь минералогический, содержащий в себе подробное изъяснение всех в минералогии употребительных слов и названий, также все в науке сей учиненные новейшие открытия, т. II, 1807.
- Смирнов С. С.* Зона окисления сульфидных месторождений.— *ОНТИ НКТП СССР*, 1936.
- Смирнов В. И.* Геология полезных ископаемых. Изд-во «Недра», 1965.
- Соколов А. С.* Основные закономерности геологического строения и размещения осадочных месторождений самородной серы.— *Сов. геология*, 1958, № 5.
- Соколов А. С.* Геологические закономерности строения и размещения месторождений самородной серы.— Труды ГИГХС, 1959, вып. 5.
- Соколов А. С.* О генезисе месторождений самородной серы.— *Литол. и полезн. ископ.*, 1965, № 2.
- Соколов А. С.* Состояние и основные проблемы геологических исследований по самородной сере.— В кн. «Геология месторождений самородной серы». Изд-во «Недра», 1969.
- Соколов А. С.* Сера самородная.— В кн. «Требования к содержанию и результатам геологоразведочных работ по этапам и стадиям», ч. II. Изд-во «Недра», 1967.
- Соколов А. С., Лейн А. Ю.* Особенности формирования серных месторождений во вторичных кварцитах Камчатки и Курильских островов.— В сб. «Проблемы современного вулканизма». (Тезисы докл. III Всес. вулканол. сов.). Петропавловск-Камчатский, 1969.
- Соколов А. С., Отрешко А. И.* Краткое методическое руководство по прогнозу месторождений самородной серы среди осадочных образований. Казань, 1968.
- Соколов Д. И.* Руководство к минералогии с присовокуплением статистических сведений о важнейших солях и металлах, сочиненное Дмитрием Соколовым. Часть первая, содержащая вещества горючие, неметаллические и металлоиды. СПб., 1832.
- Татаринов П. М.* Сера.— В кн. «Курс нерудных месторождений», ч. I. Месторождения минерального сырья. Горгеонефтеиздат, 1934.
- Татаринов П. М.* Сера.— В кн. «Курс нерудных месторождений полезных ископаемых». Гостоптехиздат, 1946.
- Татаринов П. М.* Условия образования месторождений рудных и нерудных полезных ископаемых. Гостеолтехиздат, 1963.
- Теодорович Г. И.* Сера как поисковый признак на нефть. На примере Стерлитамакско-Ишимбаевского района. Докл. АН СССР, 1942, 34, № 4—5.

- Уклонский А. С. О сингенетической сере.— Социалистич. наука и техника. 1938, № 9—10.
- Уклонский А. С. Парагенезис серы и нефти. Ташкент, изд-во Уз. ФАН СССР, 1940.
- Уклонский А. С. К геохимии самородной серы.— Узб. геол. ж., 1964, № 6.
- Юшкин Н. П. Геологические особенности и генезис серных месторождений района Шорсу (Уз. ССР).— Изв. АН СССР, серия геол., 1962, № 4.
- Юшкин Н. П. Минералогия и парагенезис самородной серы в экзогенных месторождениях. Изд-во «Наука», 1968.
- Яковлева Н. А. Серное месторождение Шорсу и роль тектоники в его образовании.— В кн. «Геология месторождений самородной серы». Изд-во «Недра», 1969.
- Berg G. Zur Bildung von Schwefel im Gips.— Z. prakt. Geol., 1917, H. 11/12.
- Lacroix A. Minéralogie de la France et de ses colonies. Paris, 1897.
- V. C. Les sulfres Francais.— Nature, 1948, № 3152.
- Murzaev P. M. Genesis of some sulphur deposits of the USSR.— Econ. geol., 1937, 32, № 1.
- Pawłowska K. O gipsach, siarce rodzimej i pogipsowych skalach swietokrzyskiego miocenu.— Ksiega pamiatkowa prof.— G. Samsonowicza, 1962.
- Schnellmann G. A. Formation of sulphur by reduction of anhydrite at Ras Gamsa, Egypt.— Econ. geol., 1959, № 5.

## ПЕРЕНОС И ПЕРЕОТЛОЖЕНИЕ СЕРЫ В ПРЕДЕЛАХ СЕРНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

М. Ф. Стацук

При изучении серных месторождений мы обратили внимание на значительное перемещение серы внутри месторождения, фиксируемое вторичным кальцитом, крупнокристаллической серой, образованием желваков скрытокристаллической серы в карстовых глинах и выполнением серой карстовых полостей, в которых чистая кристаллическая сера имеет мощность до 25 см. Для выяснения механизма этого перемещения были проведены исследования на синтезированных гипотетических растворах, подобных природным, при помощи которых, вероятно, осуществлялся перенос серы. При подготовке растворов учтены следующие наблюдения:

1. Крупнокристаллическая сера в серном месторождении всегда сопровождается вторичным кальцитом. Следовательно, раствор, из которого отлагается такая сера, перед ее отложением сбрасывает большое количество кальцита.

2. В первичном тонкозернистом кальците (известняке) и карстовой глине в пределах месторождения отлагается скрытокристаллическая сера, не сопровождающаяся вторичным кальцитом. Поэтому раствор в определенных условиях должен иметь возможность сбрасывать элементарную серу, не нарушая своей электронейтральности и не изменяя существ-

венно свои кислотно-щелочные особенности, т. е. вместе с серой не должны выпадать (или почти не должны выпадать) сопутствующие минералы.

3. Серные месторождения характеризуются высокой заркастованностью известняков, в то время как за пределами месторождения в известняках этот процесс проявлен значительно слабее, что должно свидетельствовать о большой агрессивности вод, несущих серу.

Исходя из указанных фактов, в первую очередь интересно было выяснить агрессивность сероводорода по отношению к известнякам. Предварительные расчеты показали, что растворимость кальцита в присутствии сероводорода сильно возрастает.

Используя значение произведения растворимости кальцита, константы диссоциации угольной кислоты и сероводорода, условия электронейтральности раствора и приравнивая активность концентрации, можно найти приближенную величину растворимости карбоната кальция вод в зависимости от присутствия  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$ :

$$S + 10^{-5,25} \cdot S \cdot P_{\text{CO}_2}^{0,5} = 10^{-8,3} \cdot S^{-1} + 10^{-3,25} \cdot S^{-0,5} \cdot P_{\text{CO}_2}^{0,5} + 10^{-9,35} \cdot S^{-0,5} \cdot P_{\text{CO}_2}^{0,5} + 10^{-3,35} \cdot S^{-0,5} \cdot P_{\text{CO}_2}^{0,5} P_{\text{H}_2\text{S}},$$

где  $S$ —количество  $\text{CaCO}_3$ , перешедшее в раствор (в  $10^{-2}$  г/л),  $P_{\text{CO}_2}$  и  $P_{\text{H}_2\text{S}}$ —парциальные давления углекислого газа и сероводорода (в атм).

В условиях реальных пределов  $P_{\text{CO}_2}$  и  $P_{\text{H}_2\text{S}}$  уравнение примет вид:

$$S = 10^{-2,16} \cdot P_{\text{CO}_2}^{0,33} + 10^{-0,23} \cdot P_{\text{H}_2\text{S}}^{0,67} \cdot P_{\text{CO}_2}^{0,33}. \quad (1)$$

При  $P_{\text{H}_2\text{S}} = 0$

$$S = 10^{-2,16} \cdot P_{\text{CO}_2}^{0,33}. \quad (2)$$

Уравнение (2) показывает растворимость кальцита под влиянием только углекислого газа. Приравняем первый член правой части уравнения (1) второму. Тогда  $P_{\text{H}_2\text{S}} = 1,27 P_{\text{CO}_2}$ . Таким образом, если парциальное давление сероводорода окажется примерно равным парциальному давлению углекислого газа, растворимость карбоната кальция удвоится. Далее преобразуем второй член правой части уравнения (1), получим его приближенное выражение:

$$10^{-2,23} \cdot P_{\text{H}_2\text{S}}^{0,67} \cdot P_{\text{CO}_2}^{0,33} \approx 10^{-2,23} \left( \frac{P_{\text{H}_2\text{S}}}{P_{\text{CO}_2}} \right)^{0,33}.$$

В такой форме этот член показывает, что растворимость карбоната кальция в большей степени зависит от  $P_{\text{H}_2\text{S}}$ , чем от  $P_{\text{CO}_2}$ , поскольку  $P_{\text{H}_2\text{S}}$  входит в уравнение (1) в квадрате.

При некоторых конкретных значениях  $P_{\text{H}_2\text{S}}$  в условиях, когда  $P_{\text{CO}_2} \rightarrow 0$ , из уравнения (1) получаем:

$$10^{-2,16} \cdot P_{\text{CO}_2}^{0,33} \rightarrow 0; 10^{-2,23} \cdot P_{\text{H}_2\text{S}}^{0,67} \cdot P_{\text{CO}_2}^{-0,33} \rightarrow \infty; S \rightarrow \infty;$$

растворимость карбоната кальция в этом случае будет определяться равновесным содержанием гидросульфида кальция.

### Экспериментальная часть

Проверка растворимости  $\text{CaCO}_3$  осуществлялась экспериментально. В дистиллированную воду помещали произвольное количество  $\text{CaCO}_3$  квалификации ЧДА. Раствор с осадком кипятили в течение часа для удаления газов, затем через систему для охлаждения до  $25^\circ$  в течение нескольких часов пропускали аргон. После этого в течение 3 час. пропускали очищенный сероводород. Часть пробы, отобранная на анализ, показала результаты, приведенные в таблице (опыт I).

В оставшийся раствор с осадком  $\text{CaCO}_3$  добавляли несколько капель перекиси водорода для частичного окисления сероводорода, после чего сероводород пропускали еще в течение часа. Результаты анализа приведены в таблице (опыт II). На следующий день продолжали пропускать сероводород еще в течение часа в условиях контакта раствора с воздухом. Результаты приведены в таблице (опыт III). Наконец, через систему в течение 2 час. пропускали углекислый газ (опыт IV). Полученные результаты позволили вычислить количества серы и карбоната кальция. Последний может удерживаться в растворе при соответствующих парциальных давлениях углекислого газа и сероводорода (таблица, гр. 7, 8, 11). Сделаны были также пересчеты полученных величин.

При определении ионной силы раствора ( $I$ ) при данных рН учитывали, что она определяется основными присутствующими компонентами. Следовательно,

$$I = 0,5(4[\text{Ca}^{2+}] + [\text{HS}'] + [\text{HCO}'_3]).$$

Соблюдение электронейтральности в этих же условиях заставляет предположить равенство

$$2[\text{Ca}^{2+}] = [\text{HS}'] + [\text{HCO}'_3],$$

откуда

$$I = 3[\text{Ca}^{2+}].$$

## Результаты экспериментального определения

№ опыта	Аналитическое определение				
	[Ca <sup>2+</sup> ], г-ион/л	ΣS, г-ион/л	Σ (n-1) S <sub>n</sub> , г/л	pH	Eh
	2	3	4	5	6
I	1,20·10 <sup>-2</sup>	7,35·10 <sup>-2</sup>	7,06·10 <sup>-3</sup>	6,47	-0,201
II	1,75·10 <sup>-2</sup>	12,42·10 <sup>-2</sup>	2,28·10 <sup>-2</sup>	6,41	-0,202
III	1,86·10 <sup>-2</sup>	11,55·10 <sup>-2</sup>	4,07·10 <sup>-2</sup>	6,52	-0,212
IV	1,19·10 <sup>-2</sup>	1,20·10 <sup>-2</sup>	1,28·10 <sup>-3</sup>	6,15	-0,137

Аналитик инженер Н. П. Серова.

Коэффициенты активности ионов ( $\gamma_i$ ) определены по формуле Дебая—Хюккеля:

$$\lg \gamma_i = - \frac{0,5091 Z_i^2 \sqrt{I}}{1 + 0,3286 a_i \sqrt{I}} + B_i.$$

Здесь  $Z_i$  — валентность иона;  $a_i$  — ионный радиус (в Å);  $B_i$  — добавочный коэффициент.

При определении коэффициентов активности бикарбонатного и гидросульфидного ионов  $B_i \approx 0$  в связи с низким значением ионной силы. Коэффициенты активности H<sub>2</sub>S и CO<sub>2</sub> при данных ионных силах приняты равными единице. Расчет концентрации гидросульфидного иона, сероводорода и  $P_{H_2S}$  производился по уравнениям

$$\begin{aligned} [H_2S] + [HS'] &= \Sigma S, \\ \frac{[HS']}{[H_2S]} &= 10^{-7,001 + pH} \gamma_{HS'}^{-1}, \\ [H_2S] &= 1,02 \cdot 10^{-1} P_{H_2S}. \end{aligned}$$

Эти уравнения, решение которых ведется совместно с уравнением электронейтральности раствора, дают возможность вычислить  $P_{CO_2}$ :

$$P_{CO_2} = (10^{8,1 - pH} [Ca^{2+}] - 0,646 \gamma_{HS'}^{-1} \cdot P_{H_2S}) \gamma_{HCO_3'}.$$

Из таблицы видно, что в присутствии сероводорода способность растворов транспортировать кальцит сильно возрастает. В местах возникновения сероводорода растворы становятся крайне агрессивными по отношению к карбонату кальция и могут способствовать карстообразовательным процессам. Как показывает IV опыт, при замене местами  $P_{CO_2}$

растворимости карбоната кальция

$P_{H_2S}$	$P_{CO_2}$	$Eh, мв$ (по $H_2S$ )	$Eh, мв$ (по $a_{HS^-}$ )	$CaCO_3,$ г/л	$\Sigma S,$ г/л	$\Sigma (n-1) S_n, г/л$
7	8	9	10	11	12	13
0,53	0,08	-0,203	-0,203	1,2	2,35	$4,743 \cdot 10^{-3}$
0,92	0,09	-0,206	-0,206	1,75	3,98	$5,392 \cdot 10^{-3}$
0,80	0,05	-0,211	-0,211	1,86	3,70	$1,185 \cdot 10^{-2}$
0,10	0,82	-0,162	-0,162	1,19	0,38	$0,032 \cdot 10^{-3}$ ( $Eh = 0,137$ )
						$0,222 \cdot 10^{-3}$ ( $Eh = 0,162$ )

и  $P_{H_2S}$  растворимость карбоната кальция несколько уменьшается; при этом значительно уменьшается содержание сероводорода в системе. Следует отметить, что снижение содержания серы, связанной с сульфидами, в 50 раз превышает уменьшение кальцита в растворе. Это дает основание предполагать, что при смешении сероводородных растворов с кислородсодержащими бикарбонатными растворами начнется осаждение элементарной серы без ощутимой кристаллизации кальцита.

Для подтверждения сказанного был поставлен простой качественный эксперимент, заключающийся в том, что насыщенный по отношению к кальциту и сероводороду раствор оставался в конической колбе, прикрытой фильтровальной бумагой в контакте с воздухом в течение месяца. За это время благодаря подтягиванию углекислого газа и кислорода из воздуха в колбе возникли процессы, приведшие к некоторым изменениям. На второй день после постановки опыта на поверхности воды сформировались кристаллики кальцита. Через несколько дней на дне колбы образовался осадок тонкодисперсной серы. По истечении месяца осаждение тонкодисперсной серы окончилось (причем эта сера была строго обособлена относительно кальцита) и началось образование кристалликов серы. Этот опыт подсказывает и образования в природе; так, если сероводородная вода, насыщенная кальций-ионом, будет протекать по трещине и придет в соприкосновение с раствором бикарбонатного характера, в котором присутствует кислород, то в окружающей породе возникнут инъекции серы, начнет откладываться тонкодисперсная сера, а на стенках трещины — кристаллизоваться кальцит. При значительном обеднении раствора сероводородом внутри трещинки на слое кальцита начнется кристаллизация крупнокристаллической серы.

Второй моделирующий эксперимент подтвердил описанный выше механизм. Бентонитовую глину обрабатывали серной кислотой, затем помещали на дно сосуда. рН глины был равен 1,1. Она перекрывалась слоем глины с рН=7. В сосуд наливали приготовленную воду, насыщенную кальций-ионом. На второй день поверхность глины почернела в связи с образованием сульфидов железа. В дальнейшем этот процесс прогрессировал, черный слой глины достиг мощности 15 мм. После этого в отдельных трещинках началось образование кальцита, а в самой черной массе ила — еле заметных светло-желтых точечных скоплений дисперсной серы.

### Приложение данных эксперимента к природным объектам

Описанный процесс перемещения серы внутри месторождения может реализоваться в случае эпизодического возникновения и окисления сероводорода. Помимо самого перемещения серы, этот процесс приводит к закарстованности серного месторождения и вторичному переотложению кальцита. Нам кажется, что в этой связи необходимо с большой осторожностью относиться к геолого-минералогическим наблюдениям и к выводам о том, что всякая тонкодисперсная сера является первичной и что ориентировка кристаллов крупнокристаллической серы может свидетельствовать о времени формирования месторождения (Юшкин, 1963).

Помимо серы, переносимой в форме сероводорода и гидросульфида, сероводородсодержащие растворы могут удерживать и серу в другой форме: сульфид-ион в присутствии элементарной серы полимеризуется, превращаясь в полисульфид-ион. Закономерности образования и распределения полисульфидов в щелочных растворах достаточно хорошо изучены (Maronny, Valensi, 1957; Cloke, 1963; Schulek а. о., 1956; Arntson а. о., 1970, и др.). Если исходить из имеющихся термодинамических данных и проэкстраполировать содержание полисульфидов в щелочных растворах со щелочной области на нейтральную, то окажется, что и в этих условиях они содержатся в растворах в ощутимых количествах и могут участвовать в переносе серы. Распад полисульфидов начинается сразу же после протонирования. Как показал Фишер (Fischer, 1960) для пентасульфида  $K_2 = 10^{-5,66}$  и для тетрасульфида  $K_2 = 10^{-6,3}$ . Так, как именно эти полисульфиды являются основными переносчиками серы и количественно преобладают над остальными, то полученные цифры подтверждают вероятность переноса серы при помощи полисульфидов, также и в кислой области, по крайней мере до рН=6,3.

Будем исходить из того, что в серных месторождениях всегда имеется достаточное количество серы для полного формирования полисульфидов от дисульфида до пентасульфида. Поэтому для выяснения количества полисульфидов мы вправе применить фиктивные потенциалы пары полисульфид—элементарная сера (с этой целью в наших опытах в раствор добавлялось несколько капель перекиси водорода), что выразится уравнением:

$$S_n = n \cdot S + 2e.$$

В соответствии с уравнением Нернста

$$E_h = E_n^0 - 0,0295 \lg [S_n^{2-}] - 0,0295 \lg \gamma_n$$

Отсюда концентрация каждого полисульфидного иона определяется из выражения:

$$[S_n^{2-}] = ant \lg \left( \frac{E_n^0 - E_h}{0,0295 \gamma_n} \right).$$

Количество элементарной серы, которое переносится с помощью полисульфидов, окажется равным

$$S_{\Sigma} \equiv \sum (n-1) S_n = \sum_1^s (n-1) ant \lg \left( \frac{E_n^0 - E_h}{0,0295 \gamma_n} \right).$$

Вернемся вновь к рассмотрению данных, приведенных в таблице. Замеры  $E_h$  были выполнены на рН-метре ЛПМ-60М безынерционным платиновым электродом ЭПТЛ-01М в паре с проточным хлор-серебряным электродом. В стаканчик с исследуемым раствором погружали платиновый электрод и мостик, заполненный раствором КСl. Исследуемый раствор для предотвращения контакта с воздухом сверху заливали вазелиновым маслом. Второй конец мостика погружали в раствор КСl, куда помещали хлор-серебряный электрод. Замеры длились до получения устойчивого значения  $E_h$ . Значения нормальных потенциалов полисульфидных ионов и ионных радиусов заимствованы из работы Марони и Валенси (Maronny, Valensi, 1957). Коэффициенты активности определяли по уравнению Дебая—Хюккеля. Коэффициенты  $B_i$  для  $S_5^{2-}$ ,  $S_4^{2-}$  и  $S_3^{2-}$  рассчитаны нами по данным опытов Марони и Валенси (Ibid.) и соответственно равны 0,097, 0,061, 0,041. Экстраполируя эти данные на  $S_2^{2-}$  и  $S^{2-}$ , мы получаем  $B_{S_2^{2-}} = 0,026$ ,  $B_{S^{2-}} = 0,015$ . Расчетная сумма элементарной серы, связанной с полисульфидными ионами, приведена в

таблице, графа 13. Непосредственное определение элементарной серы, выполненное роданидным методом (Кольтоф и др., 1961), приведены в графе 4. Эти определения несколько расходятся с вычисленными значениями и всегда выше их. Такое расхождение можно было бы объяснить недостаточными точными замерами окислительно-восстановительного потенциала. Однако проверка  $E_h$  по  $H_2S$  и  $a_{HS^-}$  показала, что значения замеренных и вычисленных потенциалов находятся в пределах ошибки прибора (ср. графу 6 с графой 9 и 10 таблицы). Только в IV опыте имеются существенные расхождения. Было установлено, что скорость установления предельного значения потенциала зависит от концентрации сероводорода в растворе. При высокой концентрации он устанавливается достаточно быстро (30—40 мин.). Чем ниже концентрация сероводорода, тем больше промежуток времени, необходимый для установления потенциала. Вполне возможно, что в последнем (IV) опыте не было достигнуто устойчивого значения потенциала несмотря на двухчасовую экспозицию. Следует отметить также, что, помимо полисульфидов, сера, вероятно, движется в коллоидной форме под защитой полисульфидов, поскольку попытки экстрагирования коллоидной серы четыреххлористым углеродом дали отрицательные результаты.

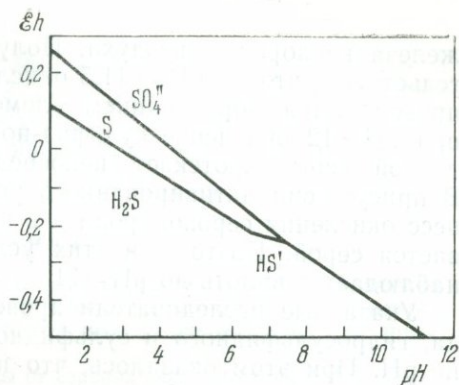
Таким образом, сероводородсодержащие растворы, помимо сероводорода, гидросульфидного и сульфидного ионов, заключают серу в форме полисульфидов, а также в коллоидной форме даже в области нейтральных рН. При соответствующих условиях (снижение рН или удаление части сероводорода) эта сера имеет возможность образовывать осадки, свободные от других минералов. Это второй процесс осаждения серы. По-видимому, он играет большую роль при формировании отложений, заключающих скрытокристаллическую серу в карстовых глинах.

Из данных, приведенных в таблице, видно, что в процессе экспериментов значение рН обычно устанавливалось близким к нейтральному. В водах серных месторождений рН колеблется в пределах 5—9. Как известно, в сторону кислых условий устойчивость серы в окислительно-восстановительном диапазоне расширяется, в то время как в сторону щелочных условий она становится термодинамически неустойчивой (см. фигуру).

Для построения термодинамических голей устойчивости компонентов обычно исходят из соединений и ионов, которые дают наибольшие концентрации. Все соединения, находящиеся в малых количествах в тех же растворах, не изменяют общей ситуации, если реакции между соединениями обратимы, а термодинамические константы согласованы.

Термодинамическая устойчивость  
серы при

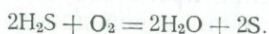
$$a_{\text{H}_2\text{S}} = a_{\text{SO}_4^{2-}} = 10^{-1} \text{ м/л}$$



Из соединений серы наиболее распространенными в природных водных средах оказываются сульфатный ион, сероводород, гидросульфидный ион и сера. В зависимости от pH и Eh среды эти компоненты будут присутствовать в растворе в различных соотношениях. Термодинамическая диаграмма, построенная при пересчете на указанные компоненты, присутствующие в достаточно высоких концентрациях, представлена на графике (см. фигуру).

Из диаграммы следует, что при значениях pH, близких к нейтральным, существование элементарной серы ограничивается очень узкой областью. Если бы формирование элементарной серы действительно укладывалось в такую область, то возможность ее сохранения в природных условиях практически была бы равна нулю. Существование серных месторождений свидетельствует о том, что чисто термодинамический подход к выяснению условий накопления и преобразования серы в природных процессах не может служить надежной опорой для выработки правильных представлений.

Отклонения от термодинамической схемы связаны с вмешательством кинетических факторов. Об этом свидетельствует большой экспериментальный материал. Так М. А. Петрова и А. К. Яковцевская (1932) показали, что даже в щелочной среде окисление сероводорода доходит только до серы. С. А. Дуров (1935), занимаясь вопросами очистки питьевой воды от сероводорода, обнаружил, что сточные и сероводородные воды, попадая в р. Мацесту, сейчас же осаждают серу по реакции



С. А. Дуров и М. П. Туржева (1947) приходят к выводу, что конечным продуктом окисления сероводорода такими слабыми окислителями, как кислород, является сера. Л. А. Альферова и Г. А. Титова (1969) провели серию опытов по окислению сероводорода, гидросульфида и сульфидов натрия и

железа кислородом воздуха. Полученные результаты свидетельствуют, что до  $pH = 11,5$  окисление сульфида железа сопровождается образованием элементарной серы. И только при  $pH = 12$  окисление сульфид-иона, минуя стадию элементарной серы, протекает непосредственно до тиосульфата. В присутствии активированного угля как катализатора процесс окисления сероводорода и в щелочных средах ограничивается серой. Поэтому в этих условиях образование серы наблюдается вплоть до  $pH = 14$ .

Указанные исследователи провели окисление сероводорода, гидросульфидного и сульфидного иона во всем диапазоне  $pH$ . При этом оказалось, что при окислении системы сероводород—сульфид большую роль играет кислотно-основной катализ, проявляющийся в том, что в кислых и щелочных условиях активизируется окисление серы до тиосульфата, в то время как в слабокислых, нейтральных и слабощелочных условиях, вплоть до  $pH = 11$ , основным продуктом окисления сероводорода является сера.

Приведенные примеры показывают, что граничная линия окисления серы до тиосульфата (и сульфата) на реальной диаграмме в координатах  $Eh - pH$  в том случае, когда окисление осуществляется кислородом, должна быть проведена выше.

Рассмотрим стабильность нижней границы, характеризующей окисление сероводорода до серы. Обработывая сероводородную воду смесью воздуха и сероводорода с различным соотношением  $O_2 : H_2S$ , Б. А. Скопинцев с сотрудниками (1961) смогли убедиться, что это окисление протекает как реакция первого порядка по сероводороду. Следовательно, между сероводородом и серой не образуется никаких промежуточных продуктов. Обработав большой фактический материал по природным водам, мы показали, что система сероводород—сера характеризуется устойчивым обратимым окислительно-восстановительным потенциалом (Стащук, 1968). Следовательно, эта часть системы хорошо описывается термодинамически, поэтому нижняя линия диаграммы отражает активность сульфидного иона в растворе и остается на месте.

Таким образом, анализ процессов окисления сероводорода в природе показывает, что фактором, искажающим диаграмму, является торможение процессов окисления серы. Благодаря этому при окислении сероводорода сера может накапливаться в широком диапазоне  $pH$ , выходя далеко за пределы границ термодинамической устойчивости; причем эта метастабильность идет только за счет верхней границы окисления серы. Вследствие того, что сера метастабильно устойчива в щелочных условиях, здесь представляются возможности для ее значительного переноса в форме полисульфидов.

Процесс переноса серы, главным образом в форме  $H_2S$  и  $HS'$ , при рН 6—7, который разобран нами выше, при рН 8—9 уступает место переносу серы в форме полисульфидов, а значит, в этом случае усиливается отложение серы в чистом виде — без сопровождения кальцитом.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Алферова Л. А., Титова Г. А. Изучение скорости и механизма реакций окисления сероводорода, гидросульфида натрия и сульфидов натрия, железа и меди в водных растворах кислородом воздуха.— Ж. прикл. химии, 1969, 10, вып. 1.
- Дуров С. А. Очистка питьевой воды от сероводорода. Ростов-на-Дону, 1935.
- Дуров С. А., Туржева М. П. Определение общего содержания сероводорода и растворенного кислорода в водах.— Гидрохим. материалы, 1947, 13.
- Кольцгоф И. М., Белчер Р., Стенгер В. А., Матсуяма Дж. Объемный анализ, т. 3. Практическая часть. Методы окисления-восстановления. Госхимиздат, 1961.
- Петрова М. А., Яковцевская А. К. К методике иодометрического определения сероводорода.— Ж. прикл. химии, 1932, 5, вып. 5.
- Скопинцев Б. А., Карпов А. В., Вершинина О. А. Экспериментальное изучение образования и окисления сероводорода на примере Черного моря.— Гидрохим. материалы, 1961, 3.
- Стащук И. Ф. Проблема окислительно-восстановительного потенциала в геологии. Изд-во «Недра», 1968.
- Юшкин Н. П. Минералогические отвесы и уровни Шорсуйского месторождения.— Записки Всес. мин. об-ва, 1963, ч. 92, вып. 1.
- Arntson R. H., Dickson F. W., Tunell G. Systems  $S-Na_2O-H_2O$  and  $S-H_2O$ : application to the mode of origin of natural kaline polysulfide and thio-sulfate solutions.— Amer. J. Sci., 1960, 258, № 8.
- Cloke P. L. The geologic role of polysulfides. Part I. The distribution of ionic species in aqueous sodium polysulfide solutions.— Geochim. Cosmochim. Acta, 1963, 27, № 12.
- Fischer A. Acidität der Sulfane und Zusammensetzung der wasserige Alkali-polysulfidlösungen.— Promotionsarbeit. Zürich, 1960.
- Maronny G., Valensi G. Fonctions thermodynamiques standard des ions mono-et polysulfures en solution aqueuse.— 9-me Reunion du C.I.T.C.E. Paris, 1957.
- Schulek E. a. o. Adatok a ken hidrolizisehes es a polisulfidok kemiajahoz.— Magyar Tudom. Akad. Kemial tudom. oszt. közl., 1956, 7, № 1.

#### МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ ПАРАГЕНЕЗИСА САМОРОДНОЙ СЕРЫ

Н. П. Юшкин.

1. В первую очередь следует обратить внимание на старую, но в последние годы вновь вставшую с не меньшей, чем раньше, остротой проблему конституции и свойств самородной серы — главного минерала серных руд.

Химический состав, примеси, физические свойства самородной серы были хорошо известны еще минералогам прошлого столетия. Полиморфные модификации серы от  $\alpha$ - до  $\beta$ -серы служат излюбленной иллюстрацией явления полиморфизма во всех учебниках физической химии и минералогии. Кристаллическая структура ромбической серы, исследованная еще в 1935 г. (Warren, Burwell, 1935) и проревизованная позднее (Abrahams, 1955), также постоянно демонстрируется как пример чрезвычайно необычной для минерального мира молекулярной структуры. Кажущееся благополучие в состоянии изученности конституции серы, вероятно, и оказалось причиной того положения, что прогресс точных физических методов исследований, в последнее время перевернувший многие представления минералогии, не коснулся «серной» минералогии. И в то же время старые данные могут лишь крайне ограниченно использоваться в моделях минералогических процессов.

Во-первых, они далеко не полны. Кристаллическая структура изучена только у ромбической  $\alpha$ -серы и очень схематично у моноклинной  $\beta$ -серы. Сведения о других модификациях ограничиваются морфологической характеристикой.

Во-вторых, имеющиеся данные отражают в какой-то мере лишь статистический аспект конституции серы. Динамические изменения ее в разных минералообразующих средах в пределах сохранения качественной определенности и целостности всей структуры неизвестны.

В-третьих, физико-химические условия устойчивости различных полиморфных модификаций серы выведены исключительно из экспериментальных данных по кристаллизации расплавов и паров; к кристаллизации же серы из природных растворов они не приложены.

Результаты минералогических наблюдений убеждают нас, что встречающиеся в природе модификации не ограничиваются  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -серой и при специальных исследованиях не исключено установление новых полиморфных модификаций даже в гипергенных условиях. С этой точки зрения особый интерес представляют каплевидные выделения серы диаметром в несколько микрон, образующиеся в результате жизнедеятельности бактерий. Они в процессе собирательной перекристаллизации довольно быстро слипаются в кристаллические агрегаты  $\alpha$ -серы, но в водоемах с активной деятельностью фотосинтезирующих бактерий могут сохраняться длительное время. В наших образцах ила из серных источников Средней Азии, хранящихся в комнатных условиях, эта разновидность серы сохраняется около восьми лет без видимого изменения. В литературе подобные каплевидные образования описываются как аморфная сера (Ljunggren, 1960), но

в отличие от аморфной  $\mu$ -серы они дают нерасшифрованную пока дифракционную картину, не пластичны, растворяются в сероуглероде.

Очень скромный объем проводимых структурных исследований определяет и ограниченность данных о распространении уже известных модификаций в природе. Без них же невозможно определение условий образования и устойчивости этих модификаций, которые могли бы стать важным инструментом в познании минералогенезиса. Давно известно, что и  $\beta$ - и  $\gamma$ -сера встречаются в месторождениях разных генетических типов: в вулканогенных, в месторождениях, образованных при выветривании сульфидов, серусодержащих битумов и др. Очевидно, что термодинамические условия не определяют полностью возможность их кристаллизации. Даже при охлаждении одного и того же расплава серы на ромбической затравке кристаллизуется  $\alpha$ -модификация, на моноклинной —  $\beta$ -S. Весьма существенным фактором является скорость кристаллизации: быстрая кристаллизация стимулирует формирование низкосимметричных фаз. С этой точки зрения очень любопытно отмеченное Б. И. Сребродольским (1968) появление ряда рефлексов, свойственных моноклинной сере, на дифрактограммах скрытокристаллических образований. Данные, конечно, требуют тщательной проверки, но возможно, что скрытокристаллическая сера окажется смесью  $\alpha$ - и  $\beta$ -серы. В пользу такого предположения свидетельствует и заметно пониженный по сравнению с кристаллической удельный вес скрытокристаллической серы (1,96 вместо 2,08). С позиции представлений о спонтанном процессе образования скрытокристаллической разновидности серы это кажется вполне вероятным (Юшкин, 1968). Эти и многие другие факты диктуют необходимость резкого расширения структурных исследований серы, в первую очередь ее образований, не диагностирующихся морфологически.

Состав и физические свойства кристаллов серы одной и той же полиморфной модификации (например,  $\alpha$ -серы), образовавшихся в различных геологических условиях, весьма специфичны. Это видно, в частности, на примере сравнения экзогенной и вулканогенной серы (табл. 1). Различие отчетливо проявляется и в месторождениях всех других генетических типов (Юшкин, 1968), определяя типоморфизм многих свойств (в первую очередь, морфологии). Как же отражаются эти особенности на структуре серы, насколько реальная структура отличается, хотя бы в крайних случаях, от типичной и какое влияние она оказывает на минералогическую судьбу кристалла, пока не ясно.

Дискретность в характере изменения свойств серы, образовавшейся в разных условиях, и их взаимообусловлен-

Сравнительная характеристика некоторых свойств вулканогенной и экзогенной серы

Характеристика	Вулканогенная сублимационная сера	Сера экзогенных метасоматических месторождений
Отношение стабильных изотопов $S^{32}/S^{34}$	22,05—22,6 (средний 22,33). Se — от 0,001—0,01 до 0,10—0,30, иногда до 5,2%, As—от 0,05—0,4 до 11,2—29,22 %; Te — 0,001—0,17%, битумы отсутствуют, иногда $C_{орг}$ —до 0,1%	21,72—22,3 (средний 22,00) Se — до 0,07%, As — 0,002—0,006%;
Элементы-примеси		Te нет, битумы — до 1—2%
Типоморфные неструктурные примеси	V, Zп, Са	Sr, Ва
Удельный вес	1,93—2,00 (средний 1,97)	1,96—2,11 (средний 2,05)
Цвет	Желтый, красноватый, оранжевый	Желтый, зеленоватый, коричневатый, черный
Характерные особенности ИК-спектра	Отсутствие полосы поглощения 1510 $см^{-1}$	Наличие полосы поглощения 1510 $см^{-1}$
Статистическая важность граней простых форм на кристаллах (в порядке уменьшения)	{111}, {113}, {010}, {001}, {110}, {101}, {133}, {131}, {135}, {100}	{111}, {113}, {011}, {001}, {115}, {110}

ность позволяют по комплексу признаков разделить кристаллы серы на условные морфолого-физические типы, не имеющие пока строгих названий. Например, уверенно выделяют: тип битуминозной серы, — псевдотетраэдрических кристаллов, — скрытокристаллической серы и некоторые другие. Эти типы отличаются друг от друга не только особенностями, определившими их бытовое название, но и почти всеми физико-химическими свойствами (табл. 2). Возможно, что в случае с  $\alpha$ -серой, так же как и с алмазом, мы имеем дело с несколькими структурными разновидностями, характеризующимися более глубокими, чем чисто внешние, отличиями.

На такое предположение наталкивает и неопределенность вопроса о симметрии серы, обсуждаемого уже более ста лет. Имеющиеся структурные данные раскрывают ромбодипирамидальную симметрию серы. Морфологические данные очень противоречивы. В различных месторождениях встречаются как идеально пирамидальные кристаллы полногранного облика с ромбодипирамидальной симметрией  $3L_23PC$ —(*mmm*), так и столь же идеальные кристаллы с ромботетраэдрической симметрией  $3L_2$ —(222) (фиг. 1). Не дают однозначной информации о виде симметрии серы и картины травления. При

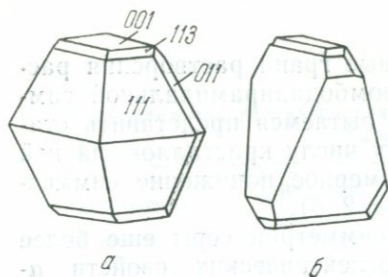
травлении кристаллов прерозизионные грани растворения располагаются строго по законам ромбодипирамидальной симметрии (фиг. 2, а); но когда мы пытаемся представить статистическую картину по большому числу кристаллов, на ней отчетливо вырисовывается закономерное понижение симметрии до ромботетраэдрической (фиг. 2, б).

В последнее время вопрос о симметрии серы еще более усложнился. Исследование фотоэлектрических свойств  $\alpha$ -серы, проведенное В. М. Фридкиным и И. С. Желудевым (1960), показало, что заряд фотоэлектрета характеризуется полярным изменением величины по всем направлениям, за исключением [100]. В соответствии с принципом минимальной симметрии  $\alpha$ -серу в таком случае следует рассматривать как моноклинную с симметрией  $m$ . Эти данные еще больше расходятся со структурными, чем морфологические; но они не смущают авторов, которые уверены, что «дополнительное изучение структуры кристаллов серы подтвердит полученные результаты» (Фридкин; Желудев, 1960, стр. 157). Неопределенность результатов исследований и породила разные мнения о симметрии серы, отразившиеся в минералогических руководствах. Основываясь на структурных данных Уэррена, Барвелла и Абрахамса, на результатах минералогических наблюдений и на сравнении картин растворения, образуемых разными реагентами, мы вслед за Новаком (Novak, 1930) и Руайе (Royer, 1930) считаем серу ромбодипирамидальной, объясняя понижение морфологической симметрии по сравнению со структурной явлением гипоморфии (Юшкин, 1968). Предполагается, что симметрия активной среды, например среды углеводородов, накладывает отпечаток на симметрию

Т а б л и ц а 2

Сравнительная характеристика свойств различных типов экзогенной серы

Свойства	Тип			
	ромбодипирамидальных кристаллов	ромботетраэдрических кристаллов	битуминозной серы	скрытокристаллической серы
Средняя твердость в направлении [111], $\kappa\Gamma/мм^2$	15,25	16,1	18,9	18,5
Средняя плотность	2,05	2,11	2,09	1,96
Средняя диэлектрическая проницаемость	4,14	4,22	4,03	—
Цвет	Желтый	От желтого до зеленовато-желтого и коричневатого-желтого	От коричневатого-желтого до смоляно-черного	От светло-желтого до коричневатого-желтого



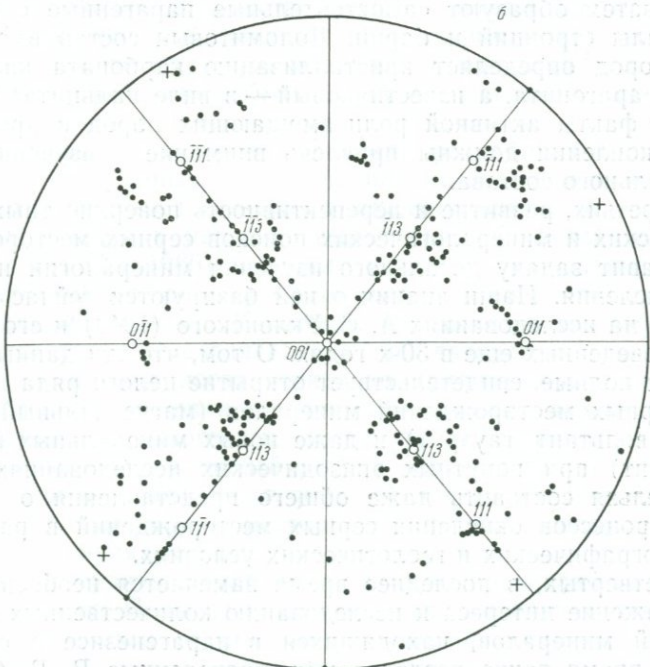
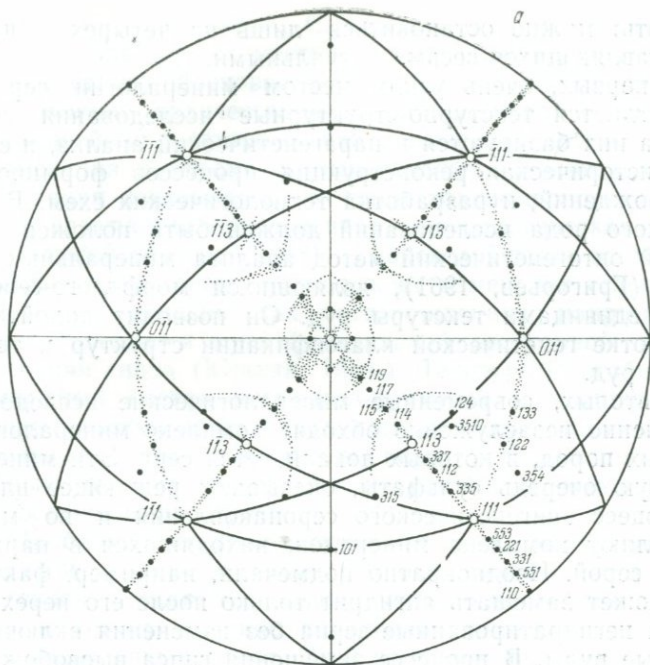
Фиг. 1. Ромбопирамидальный (а) и ромбо-тетраэдрический (б) типы кристаллов самородной серы

растущего кристалла, не меняя характера дальнего порядка в расположении молекулярных колец  $S_8$ . Но чрезвычайно широкое развитие кристаллов ромбодипирамидального и ромбо-тетраэдрического типов и различие в их физических свойствах наводит на мысль: не оказывают ли особенности симметрии минералообразующей среды более глубокого, чем морфологическое, влияния и не происходит ли постройка кристаллов по разным структурным штампам?

Для успешного решения минерало-генетических вопросов необходимо построить динамическую модель конституции серы, отражающую все вариации многообразных природных условий ее кристаллизации. Конечно, это задача сложная; но она может быть достигнута, во-первых, распространением тонких структурных исследований на все естественные разновидности серы, во-вторых, детальным изучением ее физико-химических свойств с привлечением современных методов исследований, в первую очередь спектроскопических. Более серьезное внимание следовало бы обратить на характер вхождения битумов в серу, проследить селективность их захвата серой и выяснить особенности структуры битуминовой серы.

Выяснение динамической конституции серы имеет не только минералогическое значение. Как известно, где-то в области перехода со структурного уровня атома к структурному уровню минерала происходит расщепление материи на неорганическую с ионно-кристаллической основой и органическую — с молекулярной. Самородная сера с экзотической среды неорганических кристаллов молекулярной структурой, активно вовлекаемая во многие биогеохимические процессы, относится именно к этой переходной области. И, возможно, в ее структуре мы найдем ключ к познанию ряда особенностей зарождения органической материи.

2. Проблема парагенезиса самородной серы, чрезвычайно важная проблема в учении о месторождениях этого полезного ископаемого, специально рассмотрена Б. И. Сребродольским. Поэтому здесь нет необходимости ее детально анали-



Фиг. 2. Гномостереографические проекции форм природного растворения серы  
 а — световая картина с ромбодипирамидальной симметрией; б — сводная диаграмма фигур травления по 100 кристаллам, показывающим пониженную симметрию

зировать: можно остановиться лишь на четырех вопросах, представляющихся весьма актуальными.

Во-первых, очень узким местом минералогии серы все еще остаются текстурно-структурные исследования серных руд: на них базируются и парагенетический анализ, и естественно-историческая реконструкция процессов формирования месторождений, и разработка технологических схем. В основу такого рода исследований должен быть положен современный онтогенетический метод анализа минеральных агрегатов (Григорьев, 1961), являющихся морфолого-генетическими единицами текстуры руд. Он позволит подойти и к разработке генетической классификации структур и текстур серных руд.

Во-вторых, современные минералогические исследования совершенно незаслуженно обходят комплекс минералов вмещающих пород, в которых локализуется сера. Эти минералы, в первую очередь сульфаты, оказывают решающее влияние на процесс эпигенетического сероаккумуляции и во многом определяют комплекс минералов, находящихся в парагенезисе с серой. Неоднократно подмечали, например, факт, что сера может замещать ангидрит только после его перехода в гипс, а негидратированные зерна без изменения включаются в серные руды. В процессе замещения гипса высвобождаются, а затем образуют самостоятельные парагенезисы с серой минералы стронций и барий. Доломитовый состав вмещающих пород определяет кристаллизацию карбоната кальция в виде арагонита, а известняковый — в виде кальцита. Эти и другие факты активной роли вмещающих пород в процессе сероаккумуляции должны привлечь внимание к изучению их минерального состава.

В-третьих, развитие и перспективность поверхностных геохимических и минералогических поисков серных месторождений ставит задачу детального изучения минералогии их зоны окисления. Наши знания о ней базируются сейчас в основном на исследованиях А. С. Уклонского (1940) и его школы, проведенных еще в 30-х годах. О том, что эти данные далеко не полные, свидетельствует открытие целого ряда новых для серных месторождений минералов (магнезиальный каолинит, вольтаит, гауэрит) и даже новых минеральных видов (шорсуит) при попутных эпизодических исследованиях. По ним нельзя составить даже общего представления о динамике процессов окисления серных месторождений в различных географических и геологических условиях.

В-четвертых, в последнее время замечается необоснованное снижение интереса к исследованию количественных соотношений минералов, находящихся в парагенезисе с серой. В свое время такие исследования, проведенные В. В. Саха-

ровым (1947), а также А. С. Соколовым и М. Н. Зайцевой (1958) на ряде серных месторождений, привели к очень интересным, строго обоснованным выводам. Целесообразно провести изучение количественного минерального состава руд всех крупнейших месторождений и выяснить закономерности его изменения в объеме серных залежей. Предварительные исследования показывают, что такие закономерности существуют, и намечается определенная минералогическая зональность залежей (Юшкин, 1968). С поисковой точки зрения наибольший интерес представляют зоны изменения вмещающих пород. На среднеазиатских месторождениях, например, отчетливо выделяется зона фронтальной предсерной перекристаллизации гипса (Юшкин, 1964<sub>1</sub>). Тектурные особенности, типоморфный состав элементов-примесей и специфический изотопный состав кристаллизационной воды гипсов позволяют выделять зоны предсерной перекристаллизации среди подобных зон другого генезиса и судить о возможности наличия осернения на глубине.

3. Проблема минералогенезиса всегда рассматривается как одна из самых актуальных. И это понятно. Генетические представления являются совокупностью знаний о месторождениях и непосредственно определяют направление поисковых и разведочных работ. Этой проблеме посвящено, пожалуй, наибольшее количество опубликованных работ. Сейчас накопился огромный фактический и теоретический материал, освещающий те или иные моменты минералогенезиса, и уже назрела острейшая необходимость его глубокого анализа и обобщения.

Выявилась явная необходимость разработки общей теории генезиса серных месторождений на базе уже имеющихся данных. Требуется тщательного анализа вопрос о динамике сероаккумуляции в истории земной коры. В одной из своих работ (Юшкин, 1966) мы сделали попытку выяснения возраста крупнейших серных месторождений по геолого-минералогическим данным. К сожалению, пока не удалось найти объекты, пригодные для абсолютной датировки; поэтому полученные данные носят несколько приближенный характер. Однако они позволили сделать определенный вывод, что вся сера известных экзогенных месторождений накопилась в кайнозойскую эру, в меньшей мере в верхнетретичное (неогеновое) и преимущественно в четвертичное время. Известно, что вулканогенные серные месторождения также связаны с четвертичным вулканизмом.

Трудно судить, имело ли место серообразование в предыдущие эпохи. Пока не найдено никаких следов древних метаморфизованных серных месторождений. Правда, А. С. Ук-лонский, впервые обративший внимание на термо- и динамо-

метаморфизм серных руд, высказал предположение, что «может быть урановые месторождения Средней Азии, приуроченные к кремнистым сланцам, и являются такими метаморфизованными месторождениями парагенных минералов серы и нефти» (Уклонский, 1940, стр. 266). Это предположение не подтверждается современными данными, но сам вопрос о наличии серных месторождений в образованиях древних эпох заслуживает серьезного внимания.

Уже говорилось о существующем многоплановом подходе к генезису серных месторождений с литолого-фациальных, структурно-тектонических, минералогических, геохимических позиций. Анализ одной и той же проблемы в разных аспектах постоянно вскрывает новые существенные стороны процесса сероаккумуляции, являясь основным фактором прогресса в их познании. Резко изменились представления о генезисе серы, например, в результате анализа гидрохимических особенностей их образования, выполненного в основном А. С. Уклонским (1940) и А. С. Соколовым (1958). Такое же накопление минералогенетической информации вызвали геологические обобщения А. С. Соколова (1958), биогеохимические исследования М. В. Иванова (1964) и его сотрудников, геоморфологический и палеогеографический анализ А. И. Отрешко (1960), изотопные исследования А. П. Виноградова, В. А. Грищенко, В. И. Виноградова. Работы М. Ф. Стащука (1968), Е. М. Вдовиченко (1968) и других геологов наметили прогресс и в развитии весьма перспективных исследований окислительно-восстановительных условий серообразования. Конечно, все это требует дальнейшего серьезного углубления и расширения.

По-прежнему остается полностью нераскрытым механизм кристаллизации серы. Пока не ясно, что же представляют собой своеобразные сталактитоподобные образования кальцита, широко распространенные на всех месторождениях серы. То, что они несут на своей форме отпечаток силы тяжести и фиксируют отрезок времени минералообразования, доказано убедительно. Но неизвестно, в каких условиях росли «сталактиты» — в открытых или заполненных раствором полостях — и можно ли по их наличию делать выводы о периодах осушения месторождений. Существующие мнения, как и вытекающие из них заключения о гидродинамике сероотлагающих растворов, самые противоречивые.

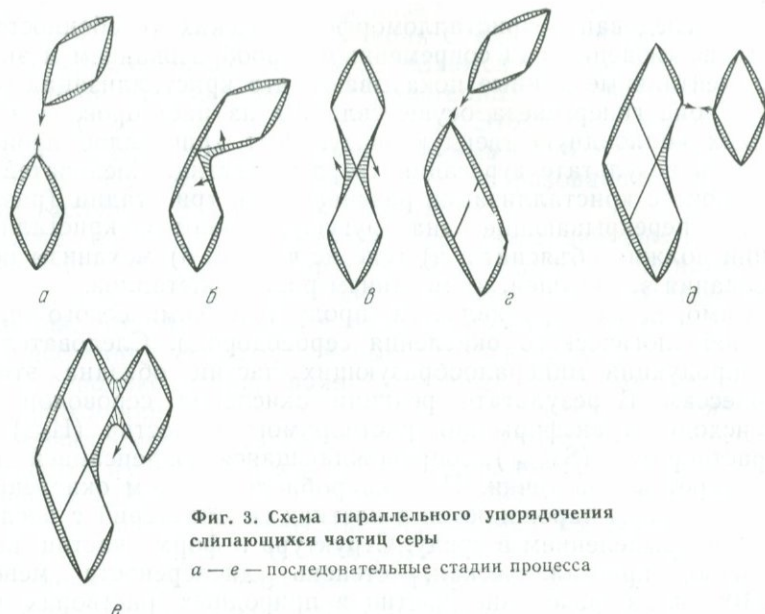
Еще сложнее вопрос о механизме кристаллизации самородной серы, не говоря уже об особенностях генезиса ее экзотических агрегатов (скрытокристаллической, радиальнолучистой, сталактитоподобной серы). Сера, как известно, практически нерастворима в воде, и к ней поэтому не применим ни один из известных механизмов кристаллизации из раство-

ров. Исследование кристалломоρφологических особенностей серы, наблюдения над современным серообразованием и экспериментальные данные показывают, что кристаллизация серы в зоне гипергенеза осуществляется из растворов, содержащих коллоидную твердую фазу. Рост кристаллов происходит в результате агрегации твердых частиц. Следовательно, процесс кристаллизации развивается в три стадии (разумеется, перекрывающие одна другую), и гипотеза кристаллизации должна объяснить: а) генезис частиц, б) механизм образования зародышей, в) механизм роста кристаллов.

Самородная сера является продуктом химического или микробиологического окисления сероводорода. Следовательно, продукция минералообразующих частиц обязана этим процессам. В результате реакции окисления сероводорода происходит трансформация растворимого вещества ( $H_2S$ ) в нерастворимое ( $S_{\text{эле}}$ ), сопровождающаяся конденсацией его в дискретные частички. При микробиологическом окислении частички серы зарождаются в клетках серобактерий с последующим выделением в среду. Структура и форма частиц, как правило, кристаллическая, степень дисперсности менее  $n \cdot 10^{-4}$  см, образование частиц в природных растворах по данным М. В. Иванова (1964) достигает 70 мг на литр раствора в сутки.

В коллоидном растворе происходит самопроизвольное укрупнение частиц за счет их слипания. По экспериментальным данным до концентрации серы в  $n \cdot 10^{-5}$  моль/л происходит лишь медленное накопление частиц без увеличения их размеров. Наличие частиц фиксируется на темном поле микроскопа по световым рефлексам (мерцание). Затем наступает резкое скачкообразное увеличение числа частиц до  $n \cdot 10^6$  в 1 мл (лавина зародышей) и укрупнение их размера до  $1-2 \cdot 10^{-4}$  см. Эти-то частицы и принимают участие в постройке кристалла, являясь минералообразующими. Механизм укрупнения частиц наиболее удовлетворительно объясняется теорией Дерягина—Ландау, учитывающей взаимоотношение вандерваальсовых сил притяжения и электростатических сил отталкивания между одноименно заряженными частицами. Слипанию частиц благоприятствует отсутствие потенциального барьера над их вершинами и ребрами и снятие этого барьера над гранями в процессе сульфатредукции, нарушающей ионное равновесие растворов в сторону избытка катионов. Слипание сопровождается взаимнопараллельной переориентировкой частиц. На фиг. 3 показан механизм слипания и параллельного упорядочения частиц.

Непрерывное образование частиц в растворе обеспечивает различную дисперсность твердой фазы, и частички, испытавшие максимальное количество актов слипания, становятся

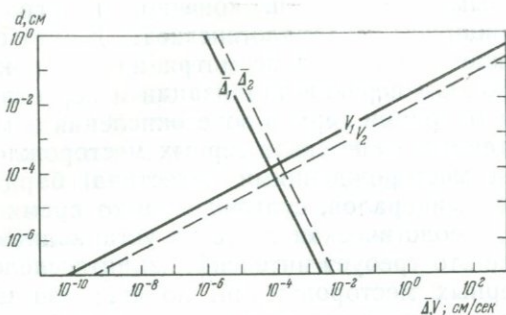


Фиг. 3. Схема параллельного упорядочения слипающихся частиц серы

*a — e* — последовательные стадии процесса

зародышами кристалла. Рост кристаллов происходит плоскими слоями, тангенциально разрастающимися к центрам граней от генерирующих точек на вершинах, ребрах и граничных дефектах. Состояние этих точек, в отличие от плоской поверхности граней, близкое к изоэлектрическому, и только они обладают механизмом дальнего действия и способны осуществлять захват минералообразующих частиц из гетерогенного раствора.

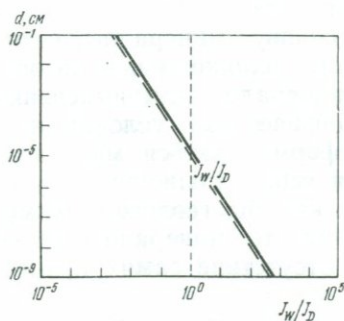
Изложенный очень кратко механизм роста кристаллов серы из относительно крупных (коллоидных) частиц подтверждается, в частности, постоянно наблюдаемым гравитационным искажением формы кристаллов. Если проанализировать соотношение стокового, диффузионного и вандерваальсового потоков минералообразующих частиц в зоне питания растущего кристалла, то можно определить тот минимальный размер, при котором сила тяжести начинает накладывать свой отпечаток на форму кристалла. Для условий кристаллизации серы этот размер оказывается близким к микронному ( $1 \cdot 10^{-4}$  см), причем результаты вычислений по разным методам удовлетворительно совпадают (фиг. 4 и 5). Максимальный же размер частиц, которые способны присоединиться к растущему кристаллу с параллельной ориентировкой, по кристалломорфологическим данным, может быть оценен в  $1-2 \cdot 10^{-1}$  см.



Фиг. 4. Соотношение скоростей гравитационного оседания минералообразующих частиц ( $v$ ) и их диффузионного смещения в процессе броуновского движения ( $\Delta$ ) в зависимости от диаметра частиц

$\bar{\Delta}_1, v_1$  — для условий кристаллизации самородной серы;  $\bar{\Delta}_2, v_2$  — для условий кристаллизации кварца. Точки пересечения функциональных зависимостей отражают минимальный размер частиц, при котором возможно влияние гравитационного поля на форму кристалла

Эта феноменологическая гипотеза, объясняющая все особенности кристаллов серы, но еще во многом схематичная, требует дальнейшей углубленной разработки на основе наблюдений над современным серообразованием. Актуальность ее развития диктуется двумя причинами. Во-первых, механизм кристаллизации из гетерогенных растворов характерен, не только для серы, но и для многих других минералов, особенно кристаллизующихся в результате химических реакций. Во-вторых, предлагаемая гипотеза в какой-то мере раскрывает кристаллизационную эволюцию коллоидных растворов, лишая остроты спор о колломорфной или кристаллизационной природе некоторых минеральных агрегатов и требуя пересмотра представлений о роли коллоидов в рудообразовании с учетом возможности роста из коллоидных растворов кристаллических индивидов.



Фиг. 5. Соотношение вандерваальсовского и диффузионного потоков минералообразующих частиц ( $J_w/J_D$ ) к растущему кристаллу

Сплошная линия — условия кристаллизации серы; пунктирная — условия кристаллизации кварца (электромагнитное запаздывание не учитывается)

Приведенными примерами, конечно, не ограничиваются нерешенные вопросы минералогенезиса. Ждут своего раскрытия все еще непонятный несмотря на неоднократное обсуждение механизм перекристаллизации и переотложения серы, механизм миграции серы в зоне окисления и многие другие. Неясны генетические связи серных месторождений с эпигенетическими месторождениями целестина, барита, селена, радиоактивных минералов, сульфидов, в то время как пространственная и геологическая связь их устанавливается очень отчетливо. Все это требует интенсификации исследований минералогии серных месторождений; но еще раз нужно подчеркнуть, что многие генетические вопросы могут быть решены на уже имеющемся материале и назрела настоятельная необходимость серьезной теоретической проработки проблемы генезиса в целом.

4. В проблеме практического применения минералогических данных, кроме влияния на методику поисковых и разведочных работ, могут быть выделены два аспекта. Первый — выяснение новых возможностей утилизации руд на основании изучения их минерального состава и свойств минералов. Второй — использование минералогической специфики для повышения эффективности прогнозирования, поисков и разведки месторождений серы. Пути решения первой задачи очевидны; поэтому остановимся только на второй.

Впервые на возможность использования минералогических данных для прогнозирования экзогенных месторождений серы указал А. С. Уклонский. Исходя из представлений о парагенезисе серы и нефти, он заключил, что присутствие в единой ассоциации кальцита, барита, целестина, волконскоита, бейделлита, корвусита, флюорита, селлаита «говорит за возможность нахождения серного и нефтяного месторождения» (Уклонский, 1940, стр. 266). Более детально этот вопрос рассмотрен А. С. Ссколовым и М. Н. Зайцевой (1965), которые наряду с общими геологическими предпосылками сероносности специально выделяют минералого-геохимические, а также нами (Юшкин, 1968).

По представлениям автора в основу минералогических критериев сероносности должно быть положено использование видового состава и свойств минералов для выяснения участков земной коры с теми специфическими условиями, в которых формируется или может формироваться минеральный парагенезис, характерный для серы. Если все другие геологические критерии вскрывают как бы геолого-геохимический фон процессов сероаккумуляции, то минералогические критерии определяют наличие или отсутствие самих процессов.

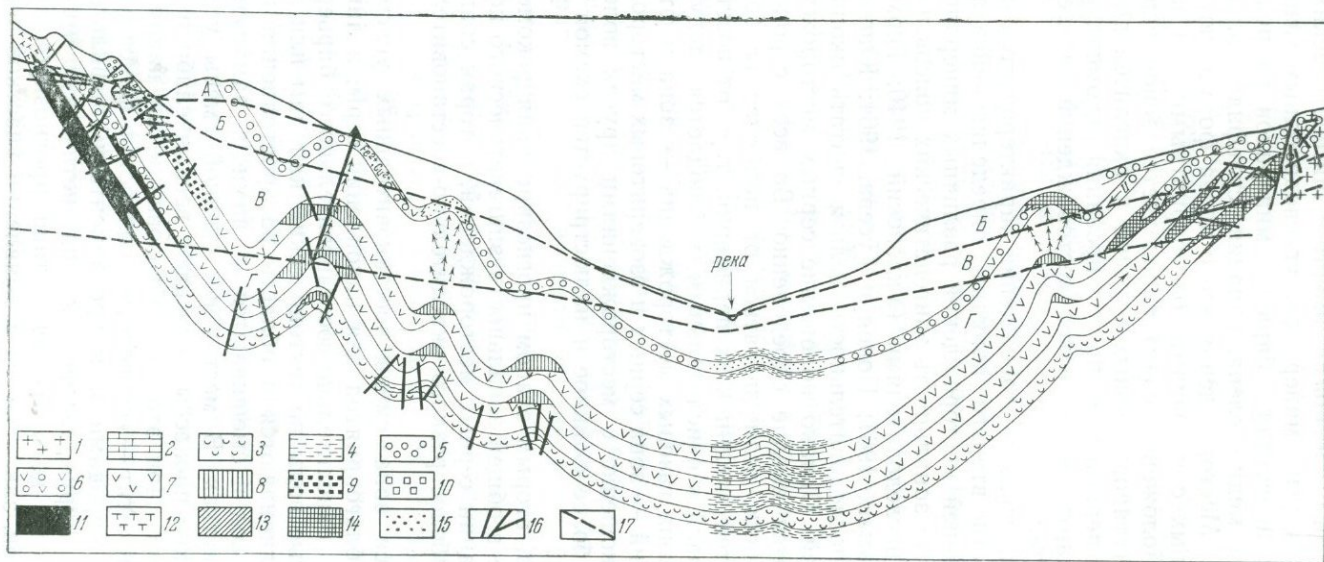
Давно замечено, что месторождения самородной серы

локализуются в определенных поясах, вытянутых вдоль зон сочленения поднятий с прогибами, вместе с эпигенетическими месторождениями других минералов: углеводородных газов, нефти, озокерита, целестина, барита, минералов радиоактивных элементов, меди, селена, ванадия, сульфидов железа, свинца, цинка. Месторождения этого пояса формируются в условиях, сходных с условиями, благоприятными для накопления серы. Положение пояса определяется зоной перехода от резко восстановительных условий к окислительным. Таким образом, в первый этап прогнозирования рекомендуется выявление и картирование пояса месторождений парагенных с серой минералов.

Пояс эпигенетических месторождений характеризуется наличием зональности второго порядка, определяющейся зональной локализацией месторождений различных минералов. Несмотря на то что зональность эпигенетических поясов изучалась многими исследователями (Уклонский, 1940; Германов, 1961; Перельман, 1961; Попов и Гусева, 1964; Юшкин, 1964<sub>2</sub> и др.) ее последовательность нельзя считать окончательно выясненной. Однако положение серных месторождений вырисовывается вполне определенно. Во всех сероносных месторождениях, если двигаться от наиболее глубоко погруженных частей впадин к их периферии, т. е. от восстановительных условий к окислительным, наблюдается следующая смена зон: зона газовых месторождений → зона нефтяных месторождений → зона серных и озокеритовых месторождений. Взаимоотношение с месторождениями других полезных ископаемых более сложное и иллюстрируется схемой на фиг. 6.

Следовательно, вторым этапом прогнозирования рекомендуется выявление в общей зональности эпигенетического пояса зоны локализации серных месторождений, которая совпадает с зоной наиболее резкого окислительно-восстановительного контраста.

Однако не вся зона смены восстановительных условий окислительными благоприятна для накопления серы, а лишь участки резкого окислительно-восстановительного барьера, где сероводородные воды по тектоническим каналам или зонам размыва вклиниваются в область распространения инфильтрационных вод и смешиваются с ними в замкнутых ограниченных участках. В местах постепенной смены условий эпигенетические процессы протекают весьма слабо и на больших площадях. При этом ни образования, ни накопления серы не происходит — сероводород полностью фиксируется вмещающими породами и микроэлементами инфильтрационных вод, формируя рассеянную эпигенетическую минерализацию. Поэтому цель третьего этапа прогнозирования, как и цель поисков, заключается в выявлении участков перс-



Фиг. 6. Общая схема катагенеза в нефтеносном арзжанском бассейне

Зоны: А — аэрации, Б — активного водообмена, В — замедленного водообмена, Г — весьма замедленного водообмена;

1 — изверженные породы; 2 — известняк; 3 — гипс; 4 — глины и мергели; 5 — инфильтрационные воды; 6 — смешанные воды; 7 — хлоридно-натриевые рассолы; 8 — нефтяные залежи; 9 — озокерит; 10 — зона окисления озокеритов; 11 — серные залежи; 12 — зона окисления серных месторождений; 13 — месторождения целестина; 14 — урановые месторождения; 15 — месторождения типа медистых песчаников; 16 — тектонические нарушения; 17 — границы гидродинамических зон

пективной зоны, в которых реализуется формирование минерального парагенезиса серы.

На возможность таких участков указывает ряд минералогических признаков. Среди них главнейшими можно считать: 1) заражение подземных вод, горных пород и даже атмосферы сероводородом; 2) восстановление ряда элементов вмещающих пород, особенно железа, с образованием сульфидов, как правило, сопровождающееся изменением окраски пород; 3) появление органических минералов типа мальт, асфальтов и асфальтитов, являющихся продуктами анаэробного окисления нефти, а также озокерита; 4) развитие широких первичных ореолов рассеяния, характеризующихся появлением эпигенетических скоплений серы и парагенных ей кальцита, целестина, барита, кварца и его разновидностей, сульфидов и др.; 5) наличие зон перекристаллизованного гипса с плотностью кристаллизационной воды, резко превышающей плотность дождевых и поверхностных вод, с повышенным содержанием изоморфных примесей стронция и бария; 6) специфический изотопный состав серы сульфатов и углерода карбонатов; 7) наличие вторичных солевых и механических ореолов рассеяния, а также зоны окисления серных месторождений со специфическим парагенезисом минералов.

Для успешного проведения поисков рекомендуется крупномасштабная минералогическая съемка перспективных площадей с отражением не только видового состава, но и типоморфных особенностей минералов. Весьма желательно ее совмещение с газовой сероводородной, серометрической и геохимической съемками, методика которых уже разработана.

Само собой разумеется, что использование минералогических критериев сероносности в отрыве от геологических данных бессмысленно и должно проводиться в совокупности с геологическими предпосылками сероносности.

## ЛИТЕРАТУРА

- Вдовиченко Г. М.* Окислительно-восстановительные условия в подземных водах Роздольского серного месторождения.— Изв. ВУЗов. Геология и разведка, 1968, № 7.
- Германов А. И.* Геохимические и гидродинамические условия возникновения эпигенетической урановой минерализации в нефтеводоносных горизонтах.— Геохимия, 1961, № 2.
- Григорьев Д. П.* Онтогенез минералов. Изд-во Львовск. гос. ун-та, 1961.
- Иванов М. В.* Применение изотопов для изучения роли микроорганизмов в образовании серного месторождения Шорсу.— Труды Конф. по примен. изотопов и излучений в науке и народном хоз. Изд-во АН СССР, 1958.
- Иванов М. В.* Роль микробиологических процессов в генезисе месторождений самородной серы.— Изд-во «Наука», 1964.
- Отрешко А. И.* Палеогеографический критерий поисков месторождений са-

- мородной серы и возможность его использования.—Труды ГИГХС, 1960, вып. 6.
- Перельман А. И.* Геохимия эпигенетических процессов (зона гипергенеза). Изд-во «Высшая школа», 1961.
- Попов В. И., Гусева А. К.* Зональность рудопроявлений Средней Азии, парагенных с нефтью и газом.— В сб. «Рудоносные осадочные формации и рудная зональность артезианских нефтегазоносных бассейнов Средней Азии». Изд-во «Недра», 1964.
- Сахаров В. В.* К вопросу о генезисе месторождений самородной серы в Шорсу.—Техническая информация, № 1. Изд-во ГИГХС, 1947.
- Соколов А. С.* Основные закономерности геологического строения и размещения осадочных месторождений серы.—Сов. геология, 1958, № 5.
- Соколов А. С., Зайцева М. Н.* Особенности геологического строения и типы руд Роздольского серного месторождения.—Труды ГИГХС, 1958, вып. 5.
- Соколов А. С., Зайцева М. Н.* Методические указания по поискам осадочных месторождений самородной серы.— В сб. «Аннотации научно-исследовательских работ за 1957—1964 гг.», вып. 11. Изд-во ГИГХС, 1965.
- Сребродольский Б. И.* О «многограннике» скрытокристаллической серы.—Минералогич. сб. Львовск. гос. ун-та, 1968, № 22, вып. 2.
- Стацук М. Ф.* Проблема окислительно-восстановительного потенциала в геологии. Изд-во «Недра», 1968.
- Уклонский А. С.* Парагенезис серы и нефти. УзФАН СССР. Ташкент, 1940.
- Фридкин В. М., Желудев И. С.* Фотоэлектреты и электрофотографический процесс. Изд-во АН СССР, 1960.
- Юшкин Н. П.* 1. О перекристаллизации гипса сероотлагающими растворами.— Записки Всес. мин. об-ва, 1964, ч. 93, вып. 1.
- Юшкин Н. П.* 2. Нефтепоисковое значение самородной серы.— В кн. «Геологические исследования на нефть и газ в Волго-Уральской области». Изд-во ЦНИИТЭНефтегаз, 1964.
- Юшкин Н. П.* Возраст экзогенных месторождений самородной серы.— Литол. и полезн. ископ. 1966, № 1.
- Юшкин Н. П.* Минералогия и парагенезис самородной серы. Л., изд-во «Наука», 1968.
- Abrahams S. C.* The crystal and molecular structure of orthorhombic sulphur.— Acta crystallogr., 1955, 8, N 11.
- Ljunggren P.* A sulphur mud deposit formed through bacterial transformation of fumarolic hydrogen sulfide.— Econ. Geol., 1960, 55.
- Novak I.* Künstliche Atzfiguren des  $\alpha$ -Schwefels.— Z. Kristallogr., 1930, № 76, H. 1/2.
- Royer L.* Sur la décroissance du cristal dans un milieu isotrope actif.— 50-re de la Soc. Franç. de minéral. Livre jubilaire (1878—1928). Paris. 1930.
- Warren B. E., Burwell I. R.* The structure of the rhombic sulphur.— J. Chem. phys., 1935, 3, № 1.

## МИНЕРАЛЬНЫЕ АССОЦИАЦИИ СЕРНЫХ РУД

*Б. И. Сребродольский*

Изучение минералогии серных месторождений показало, что формирование и преобразование рудной залежи протекало в два этапа минералообразования: 1) осадконакопления и раннего диагенеза и 2) позднего диагенеза. Каждый

этап характеризуется свойственной ему ассоциацией минералов.

По степени распространенности все минералы разделены на главные, составляющие больше 5% от всех минералов серной залежи, второстепенные (0,1—5%) и акцессорные (<0,1%). При описании ассоциации указаны характерные парагенезисы серы, характерные минералы залежи, способы отложения серы, породообразующие, редкие и рассеянные элементы, элементы-примеси в сере.

Ниже приведем характеристики минеральных ассоциаций серных руд Прикарпатья, Волыно-Подольского окончания Русской платформы, Днепровско-Донецкой впадины, Крыма, Средней Азии, Среднего Поволжья.

### Прикарпатье

В серных залежах Прикарпатья к настоящему времени установлено 60 минералов. Некоторые из них — вольтаит — новые для Украины. Третьей находкой в СССР к моменту обнаружения является дисульфид марганца — гауерит. Приведенная в табл. 1 сравнительная характеристика минерального состава серных руд наглядно иллюстрирует их различие и сходство, связанные с примерно одинаковым развитием рудного процесса, проявившегося в верхнетортоновых отложениях юго-западной окраины Русской платформы.

Открытое в 1968 г. Г. Т. Саксеевым Тейсаровское месторождение залегает в толще гипсо-ангидритов. Сера представлена двумя разновидностями: скрыто- и крупнокристаллической. Хорошо окристаллизованная сера имеет некоторые особенности, отличающие ее от серы остальных прикарпатских месторождений: 1) в рудах редко встречаются кристаллы, покрытые акцессориями роста (это сближает многогранники серы с такими же Средней Азии) и 2) в залежи вследствие порудных изменений грани кристаллов серы желобчато вдавлены и покрыты пунктирной штриховкой. Здесь же обнаружены спутанно-волоконистые агрегаты серы, образовавшиеся за счет изменения ее крупнокристаллических индивидов.

Заслуживает внимания скрытокристаллическая сера Язова с гладкой, блестящей, как бы эмалевой поверхностью и поэтому названная нами эмалевидной. Эта сера интересна тем, что она находится в тесной ассоциации с явно вторичными минералами: крупнокристаллической серой и радиальнолучистым целестином. Скрытокристаллическая сера располагается в промежутках между кристаллами и составляет существенную часть выполнения жеодок, ранее заполнявшихся этими минералами. Для эмалевидной серы характерны при-

Таблица 1

Минеральный состав и главные минеральные ассоциации серных руд месторождений Прикарпатья и Волыно-Подольского окончания Русской платформы

Месторождение	Роздольское	Немировское	Язовское	Подорожненское	Волыно-Подольское окончание Русской платформы	
Минералы	главные, >5%	Кальцит, сера				
	второстепенные, 0,1—5	Кварц, целестин, барит, пирит, гауерит, кварцин, гидрослюда, монтмориллонит	Целестин, гипс, барит, кварц, глинистые минералы	Целестин, гидрослюда, кварц, монтмориллонит	Кальцит, доломит, глинистые минералы	
	акцессорные, <0,1	Гидротроилит, шпинель, магнетит, хромит, вулканическое стекло, рутил, анатаз, гетит, ильменит, гранат, циркон, сфен, дистен, ставролит, эпидот, ортит, турмалин, роговая обманка, биотит, мусковит, глаукоцит, плагиоклазы, монацит, апатит, вивианит, магнезит, ангидрит, родохрозит, доломит, гипс, манганокальцит, арагонит, мелантерит, галотрихит, алуноген, вольтаит, копиапит, эпсомит, тенардит	Вулканическое стекло, рутил, анатаз, гранат, ильменит, ставролит, турмалин, роговая обманка, глаукоцит, полевые шпаты, суццинит	Пирит, халцедон, опал, циркон, ставролит, турмалин, глаукоцит, полевые шпаты, суццинит	Пирит, вулканическое стекло, рутил, анатаз, гранат, циркон, турмалин, амфиболы, ортоклаз, микроклин, апатит	—
Осадконакопление и ранний диагенез	Пелитоморфный кальцит, скрытокристаллическая сера, гидрослюда, монтмориллонит				Доломит, глинистые минералы	
Поздний диагенез	Крупнокристаллический кальцит — крупнокристаллическая сера, крупнокристаллический кальцит — барит, крупнокристаллический кальцит — крупнокристаллическая сера — барит		—		Зернистый кальцит — зернистая сера — ангидрит	
	Крупнокристаллический кальцит — крупнокристаллическая сера — целестин	Скрытокристаллическая сера — пелитоморфный кальцит	Крупнокристаллический кальцит — крупнокристаллическая сера — шпатовый гипс — целестин	Скрытокристаллическая сера — крупнокристаллический кальцит — целестин		

Таблица 1 (окончание)

Месторождение	Роздольское	Немировское	Язовское	Подорожненское	Волыно-Подольское окончание Русской платформы	
Зона окисления	Сера — гипс, пирит — вольтаит, пирит — мелантерит — галотрихит, пирит — эпсомит — гексагидрит, пирит — эпсомит — копиапит	—	—	—	—	
Характерный парагенезис серы	Сера — гауерит	Сера — шпатовый гипс		—	Сера — ангидрит	
Характерные минералы	Гауерит, вольтаит, копиапит, галотрихит	—	—	—	Ангидрит	
Способы отложения серы	Вместе с пелитоморфным известняком, выполнение пустот и трещин, метасоматическое замещение				Выполнение пустот и трещин	
Элементы	Породообразующие	H, C, O, Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Ti, Mn, Fe, P, Ba, Sr				—
	Примеси в сере	Be, Na, Mg, Al, Si, Ca, Ti, Mn, Fe, Zn, Sr, Mo, Pb, As, Se	Na, Mg, Al, Ca, Si, Zr, Ti, Mn, Fe, Cu, Sr, Ba, Se	—	Na, Mg, Al, Si, Ca, Ti, Mn, Fe, Sr, Se, Cu, V	—
	Редкие и рассеянные	Be, V, Cr, Ni, Cu, Zn, Ga, Zr, Mo, Ag, Sn, Pb, Ce, La, Th, Bi				—

чудливо изогнутые серные нити по контуру жеедки, а также шарообразные и близкие к ним по форме пустотелые образования. Некоторые образцы имеют воронкообразные углубления. На них четко выделяются опоясывающие их слои, фиксирующие кратковременные остановки в формировании скоплений. Твердость серы  $15,6 \text{ кг/мм}^2$ , удельный вес 2,00.

При исследовании морфологии эмалевидной серы мы особое внимание уделили строению некоторых ее участков, сильно напомиавших агрегаты моноклинной серы вулкана Эбеко (Курильские острова) и образцы переплавленной серы из Роздольского комбината. В образцах переплавленной и эмалевидной серы, так же как и в образцах серы с вулкана Эбеко постоянно обнаруживаются круглые и эллипсоидные полости, стенки которых покрыты призматическими кристаллами моноклинной серы. Морфология этих кристаллов почти ничем не отличается от такой же моноклинной серы вулкана Эбеко. В их огранке, как и в огранке моноклинной вулканической серы, присутствует только одна форма — ромбическая призма {110}.

Учтя высказывание В. И. Вернадского, что самородная сера далеко не однородна по составу и часто состоит из нескольких фаз — своеобразных систем равновесия различных молекул серы — мы предприняли рентгеновское исследование различных ее образцов. Оказалось, что дифрактограммы скрытокристаллической серы показывают понижение симметрии по сравнению с симметрией заведомо ромбической крупнокристаллической серы. Наиболее заметные изменения на полученных дифрактограммах приурочены к области рефлексов  $3,00\text{—}3,10 \text{ \AA}$ . Здесь четкий рефлекс от (313) ( $d$   $3,10\text{\AA}$ ) с едва уловимым подрефлексом от (315) ( $d$   $3,07 \text{ \AA}$ ) отчетливо расщепляется на два отражения:  $3,10$  и  $3,05 \text{ \AA}$ . На дифрактограммах эмалевидной серы Язова и скрытокристаллической серы Водино расщепление отражения  $3,10 \text{ \AA}$  сопровождалось появлением нового рефлекса  $3,00 \text{ \AA}$ , не свойственного кристаллической структуре ромбической серы. Приндицировав новое отражение согласно элементарной ячейки моноклинной серы, мы однозначно определили его как отражение от (222) в структуре моноклинной серы. Таким образом, морфологические и рентгеновские исследования подтверждают существование фазы моноклинной серы в экзогенных серных месторождениях.

Анализ геологической обстановки района нахождения этой серы в Язовском месторождении показал, что она приурочена к участкам повышенного стилолитобразования. В свою очередь развитие стилолитовых полей тесно связано с проявлением разрывной тектоники. На плоскостях скольжения сера превращена в бледно-желтый агрегат плотно-

спрессованной серы, покрытой твердой коркой. Можно полагать, что формирование этой милонитизированной серы связано с локальным повышением температуры, вызванным энергией тектонических преобразований в рудном пласте. Температура в ходе этих преобразований была достаточной для перевода ранее отложившейся ромбической серы в расплавленное состояние. Расплавленная сера перемещалась («перетекала») из одного места в другое, где и отлагалась в виде натечных эмалевидных агрегатов. Как следует из графика устойчивости  $\alpha$ - и  $\beta$ -серы, составленного М. Ф. Стащук, ромбическая сера с повышением давления становится устойчивой до температур выше  $95,6^\circ\text{C}$ , и наоборот, с повышением температуры резко возрастает способность перехода ромбической серы в моноклинную.

Из сульфатов, ранее не отмечавшихся в Роздольском месторождении, обнаружен стронцистый барит, тенардит, копицит, эпсомит.

Стронцистый барит по морфологическим свойствам существенно отличается от преобладающей массы баритов серной залежи. Он образует гронovidные скопления, шарики и полусферы с радиальнолучистым строением, формирует характерные саблевидные наросты на кристаллах барита. Цвет его коричневый, медово-желтый. Стронцистый барит содержит  $1,54\%$   $\text{SrO}$ .

Тенардит определен как преобладающий минерал в составе белых выцветов и легких ажурных корок на дне и бортах высохшего ручья на Южном участке Роздольского месторождения. Показатели преломления его следующие:  $N_g' = 1,482$ ;  $N_p' = 1,464$ . На дифрактограмме тенардита четко отмечаются рефлексы, свойственные этому минералу ( $4,62$ ;  $2,775$ ;  $2,630$ ;  $2,320$ ,  $1,855 \text{ \AA}$ ). Источником натрия, необходимого для образования тенардита, послужили хлоридно-натриевые воды меловых отложений, поступившие в район месторождения по разлому в юго-восточной части залежи. Максимальное содержание натрия совместно с калием в этих водах составляет  $2399 \text{ мг/л}$ .

Копицит — сульфат состава  $\text{Mg}_{0,31} \text{Al}_{0,65} \text{Fe}^{3+}_{1,51} [\text{SO}_4]_{2,98} \cdot (\text{OH}) \cdot 11\text{H}_2\text{O}$  обнаружен на стенках горных выработок. Он накапливается в периоды сухой погоды, а с наступлением дождливого времени постепенно растворяется и выносится из окисленной зоны. Копицит представлен серо-желтыми шагрeneвыми корками, которые покрывают белые налеты эпсомита. Показатели преломления этих двух минералов: копицита —  $N_g' = 1,580$ ;  $N_p' = 1,510$ , эпсомита —  $N_g' = 1,460$ ;  $N_p' = 1,430$ . Источником магния для образования магниевых сульфатов могли быть не только вмещающие серу известняки, но и распространенные на месторождении монтмориллонитовые

глины. При воздействии образующейся при окислении пирита серной кислоты на эти глины находящийся в их составе магний освобождался, переходил в раствор и при наличии в водах достаточного количества сульфат-аниона кристаллизовался в виде сульфатов.

## Крым

Серные месторождения Крыма приурочены к чокракским известнякам миоценового возраста.

Самым крупным является *Чекуркояшское* месторождение. От известных экзогенных залежей оно отличается небольшим содержанием серы (до 8%) и сравнительно простым минеральным составом (табл. 2). Зона окисления имеет свои особенности.

1. В ней повсеместно распространен гипс. Новообразованный гипс представлен гаммой кристаллов различного размера, колеблющейся от едва различимых невооруженным глазом до 5—7 см.

2. В этой зоне формируется ярозит, образующийся при наличии в растворах трехвалентного железа за счет остатка не связанного с кальцием сульфат-аниона в кислой среде.

3. В ней образуется редкий водный сульфат алюминия — базалюминит. Минерал представлен белыми мелоподобными массами, которые в свежем виде имеют полураковистый излом. При выветривании он теряет часть воды и превращается в белый глиноподобный агрегат со средним показателем преломления 1,522—1,528. Химический состав базалюминита (в вес. %):  $Al_2O_3$  42,74;  $Fe_2O_3$  0,16;  $MgO$  0,20;  $CaO$  2,06;  $H_2O$  29,53;  $SO_3$  14,63;  $SiO_2$  11,96. Базалюминит ассоциирует с гипсом и кварцином. Он формируется при воздействии сернокислых растворов, образовавшихся при окислении серы, на глиноземистую составляющую карбонатных пород.

4. Особенностью зоны окисления является значительная подвижность в ней кремнезема. Источник последнего — известняки, вмещающие серу. Подвижной в зоне является и сама сера. Мы наблюдали натечные, как бы переплавленные агрегаты серы, растекшиеся по участкам выветрелого известняка.

Серопроявление *Горностаевка* приурочено к субмеридиональному разлому, связывающему его с месторождением Чекур-Кояш. Руды этого месторождения более доломитизированы (11,93%  $MgO$ ), по сравнению с чекуркояшскими (0,73—0,77%  $MgO$ ). Параллельно с этим содержание серы меньше — до 2,24%.

## Минеральный состав серопроявлений Крыма

Месторождения	Чекур-Кояш	Горностаевка	Чокрак
Главные, > 5%	Кальцит, сера, гипс	Кальцит, сера	
Второстепенные, 0,1—5	Кварцит, ярозит, базальюминит	Опал	Барит
Акцессорные, < 0,1	Гранит, циркон, эпидот, турмалин, глаукоцит, плагиоклазы, доломит, гетит, лимонит		
Осадконакопление в ранний диагенез	Пелитоморфный кальцит, гидрослюда, монтмориллонит		
Поздний диагенез	Мелкозернистый кальцит — мелкозернистая сера, зернистый кальцит — зернистая сера, зернистый кальцит — зернистая сера — гипс-кварцин	Зернистый кальцит — зернистая сера, зернистый кальцит — скрытокристаллическая сера — мелкозернистая сера, кальцит — опал	Зернистый кальцит — зернистая сера, зернистый кальцит — барит, зернистый кальцит — зернистая сера — барит
Зона окисления	Сера — гипс, гипс — кварцин, гипс — ярозит, гипс — базальюминит, гетит — лимонит	—	—
Характерные минералы	Ярозит, базальюминит	Опал	Барит
Способы отложения серы	Выполнение пустот и трещин		—
Элементы-примеси в сере	Na, Mg, Al, Si, Ca, Ti, Mn, Fe, Sr, Se	—	—

Серопоявление Чокрак характеризуется хорошей окристаллизованностью серы; кристаллы серы несут заметные признаки роста в стесненных условиях; важно также наличие в рудах барита, впервые отмеченного С. К. Кропачевой.

Генезис крымских месторождений исследован недостаточно. Рассмотрим здесь некоторые вопросы, относящиеся к происхождению серных руд этого района.

1. Источником сульфат-аниона, необходимого для формирования сероводорода, послужили гипсо-ангидритовые породы, которые обнаружены в каждом из исследованных месторождений или в непосредственной близости от них.

2. В серообразовании на этих месторождениях принимают участие органические вещества нефтяного ряда. Об этом свидетельствует сходство изотопного состава углерода кальцита, встречающегося вместе с самородной серой, с изотопным составом углерода нефти.

3. Образование сероводорода связано с восстановлением сульфатов углеводородами, которые могли проникать снизу по меридиональным тектоническим нарушениям.

4. На Чекур-Кояше, Горностаевке и Чокраке, как и на других экзогенных месторождениях серы, устанавливается общая направленность в развитии рудообразующего процесса, выразившаяся в последовательном выпадении из минералообразующих растворов определенных групп минералов.

### Днепровско-Донецкая впадина

В Днепровско-Донецкой впадине серопроявления делятся на минеральные ассоциации кепрока и ассоциации соляной толщи (табл. 3, 4). Присутствие серы в галогенной толще отличает этот район от куполов Луизианы, в породах которых сера отсутствует.

Серопроявления Днепровско-Донецкой впадины отличаются от известных серных месторождений Союза и, как следует из литературных данных (Кореневский, 1961; Диаров, Джумагалиев, 1968; Перфильев и др., 1968), весьма сходны с серопроявлениями в солянокупольных структурах Прикаспийской впадины, где еще в 1936 г. С. Е. Прянишников описал 30 серопроявлений. Проведенные в последнее время буровые работы на нефть и газ в Прикаспийской впадине добавили к ним еще 10 местонахождений серы. Самым крупным из них является серопроявление Сатимола.

Во всех куполах Днепровско-Донецкой впадины установлено, что осернение в породах почти повсеместно приурочено к краевым частям куполов и тяготеет к зоне контакта купола с вмещающими породами. Наиболее интенсивное осернение устанавливается в карбонатных породах (известняках, глинистых известняках) на контакте их с гипсо-ангидритами и соляными образованиями. Скопления серы всегда находятся в ослабленных зонах (порах, трещинах, межзерновом пространстве и трещинах спайности минералов). Выделения серы часто встречаются в породах, в различной мере пропитанных нефтью и продуктами ее окисления. Образованию самородной серы в кепроках соляных куполов сопутствует определенный парагенетический комплекс минералов (кальцит, целестин, кварц, халцедон, гипс). В солях сера генетически связана с кальцитом, доломитом, гидрослюдой. По

Таблица 3

**Минеральный состав серопроявлений кепроков  
Днепроовско-Донецкой впадины**

Главные, >5%		Кальцит, гидрослюда, гипс, ангидрит, сера, пирит
Второстепенные 0,1—5		Кварц, халцедон, кварцин, целестин
Акцессорные, < 0,1		Галенит, сфалерит, магнетит, гематит, кварц, оливин, гранат, циркон, эпидот, турмалин, гиперстен, пироксен, волластонит, крокодолит, мусковит, биотит, гиролит, глаукоцит, хлорит, альбит, плагиоклаз, калиевый полевой шпат, скаполит, апатит, арагонит, доломит, стронцианит, флюорит
Остаточные		Гидрослюда, кварц, пирит, калиевый полевой шпат, плагиоклаз, сидерит, пелитоморфный кальцит, карбонат, неопределенные рудные
Аутигенные	Серная стадия	Кальцит, доломит, сера, гипс, ангидрит, целестин, кварц, халцедон, кварцин, пирит, стронцианит
	Полиметаллическая стадия	Пирит, галенит, сфалерит, гематит
Парагенезис серы		Кальцит — сера — халцедон — кварцин — целестин
Характерные минералы		Гидрослюда состава $K_{0,65}Na_{0,04}(H_2O)_{0,22}Ca_{0,07}Mg_{0,42} \cdot Fe_{0,01}^{2+}Fe_{0,09}^{3+}Al_{0,048}(OH)_2[Al_{0,75}Si_{1,25}O_{10,0}] \cdot 0,41H_2O$
Способы отложения серы		Преимущественно выполнение пустот и трещин
Элементы-примеси в сере		Na, Mg, Al, Si, Ca, Ti, Mn, Fe, Sr, Zr, Se

Таблица 4

**Минеральный состав серопроявлений соляной толщи  
Днепроовско-Донецкой впадины**

Главные, >5%	Галит, ангидрит, доломит, кальцит, кварц
Второстепенные, 0,1—5	Сера, пирит, кальцит, гидрослюда
Акцессорные, < 0,1	Калиевый полевой шпат, плагиоклаз, пелитоморфный кальцит, чешуйки слюды, карбонат, рудные неопределенные
Аутигенные	Галит, ангидрит, сидерит, доломит, кальцит, пирит, целестин, рудные неопределенные
Аллотигенные	Кварц, гидрослюда, чешуйки биотита и мусковита
Парагенезисы серы	Галит — сера, пелитоморфный кальцит — сера

кристалломорфологическим особенностям сера Днепровско-Донской впадины сильно напоминает вулканогенную серу. Повсеместно отмечена широкая пиритизация вмещающих пород. Кепроки этого района и Прикаспия глинистые (гидро-слюдистые); этим они существенно отличаются от богатых на серу кепроков солянокупольных структур побережья Мексиканского залива.

### Средняя Волга (Водино)

Водинское серное месторождение — одно из слабо изученных не только на Средней Волге, но и в СССР вообще. Нами в составе продуктивной толщи месторождения выявлено около 30 минералов. Все они сведены в табл. 5.

Таблица 5

Минеральный состав и главные минеральные ассоциации серных руд Водино

Главные, >5%	Гипс, пелитоморфный кальцит, доломит, сера, битумы
Второстепенные, 0,1—5	Кварц, пирит, глауконит, целестин, ангидрит, гидрослюда, монтмориллонит, базальюминит, эпсомит, гексагидрит
Акцессорные, <0,1	Плагиоклазы, роговая обманка, пироксены, амфиболы, биотит, мусковит, хлорит, дистен, ставролит, турмалин, гранат, циркон, рутил, анатаз, лейкоксен, ильменит, шпинель, магнетит, апатит
Осадконакопление и ранний диагенез	Ангидрит (гипс), кальцит, пелитоморфный кальцит, мелкозернистый целестин, доломит, гидрослюда, монтмориллонит
Поздний диагенез	Крупнокристаллический кальцит — крупнокристаллическая сера — битумы, крупнокристаллический кальцит — крупнокристаллическая сера — шпатовый гипс — целестин, скрытокристаллическая сера — кальцит, сера — пирит — борный минерал, халцедон — сера
Зона окисления	Сера — пирит, сера — гипс, сера — гипс — базальюминит, сера — эпсомит — гексагидрит
Характерный парагенезис серы	Сера — битумы
Характерные минералы	Доломит базальюминит, эпсомит
Способы отложения серы	Выполнение пустот и трещин, метасоматическое замещение
Элементы-примеси в сере	Be, Na, Mg, Al, Si, Ca, Ti, V, Mn, Fe, Ni, Ga, Sr, Zr, Ba, Se

Из характерных минералов заслуживает внимания базальминит. Характеристика его почти ничем не отличается от таковой для базальминита Крыма.

Высокая пористость осерненных карбонатных пород позволяет предполагать, что образование различного рода каверн и полостей связано с процессом растворения доломитовых известняков. В результате подземного окисления углеводородов образуются углекислый газ и сероводород. Дополнительно к этому сероводород образуется в результате восстановления сульфат-аниона сульфат-редуцирующими бактериями. Углекислый газ и сероводород совместно активнее действуют на известняк, чем порознь и это способствует его карстованию.

Сера, выполняющая пустоты, возникает в результате окисления сероводорода кислородсодержащими инфильтрационными водами. Параллельно образуется кальцит, что следует из парагенезиса серы и кальцита, высаживающихся в пустотах выщелачивания карбонатных пород. Иногда к ним присоединяется на контакте с гипсами целестин. Выпадение целестина обусловлено резким снижением миграционной способности стронция на контакте с гипсом.

Формы выделения серы и кальцита в ходе метасоматического замещения гипса серо-кальцитовым агрегатом отличаются от таких же, сформированных в полостях карбонатных пород. Сера представлена здесь скрытокристаллической разновидностью, а кальцит — мелкозернистыми, а также, шестоватыми агрегатами.

Находки зональных кристаллов серы и фантом-кристаллов кальцита свидетельствуют о том, что они росли из растворов, в различной мере обогащенных битумным веществом. Участие углеводородов в процессе формирования средневожжских залежей серы подтверждается большим сходством изотопного состава углерода нефти ( $\delta C^{13}$  от  $-26,3$  до  $-30,7\%$ ) Саратовского Поволжья с изотопным составом углерода кальцита, находящегося в парагенезисе с самородной серой.

### Средняя Азия (Гаурдак)

Минеральный комплекс серных руд Гаурдака насчитывает более 40 минералов (табл. 6). Особенностью серных залежей данного месторождения является отчетливо выраженный их метасоматический характер. Продукты минерализации здесь очень редко отлагались в трещинах и жеодах.

Для месторождения характерно: а) весьма небольшое распространение скрытокристаллической серы; б) вместе

**Минеральный состав и главные минеральные ассоциации  
серных руд Гаурдака**

Главные, >5%	Ангидрит, гипс, кальцит, сера
Второстепенные, 0,1—5	Целестин, пирит, кварц, кварцин, опал, гидрослюда, монтмориллонит
Акцессорные, < 0,1	Доломит, барит, флюорит, анальцим, сукцинит, плагиоклазы, вулканическое стекло, пироксены, амфиболы, биотит, мусковит, хлорит, дистен, ставролит, корунд, фенацит, берилл, турмалин, гранат, циркон, рутил, анатаз, сфен, лейкоксен, магнетит, титаномагнетит, ильменит
Осадонакопление и ранний диагенез	Ангидрит (гипс), пелитоморфный кальцит; кальцит, флюорит; гидрослюда, монтмориллонит; кальцит, мелкозернистый целестин
Поздний диагенез	Пелитоморфный кальцит — мелкозернистая сера, крупнокристаллический кальцит — крупнокристаллическая сера, крупнокристаллический гипс — крупнокристаллическая сера, скрытокристаллическая сера — глинистые минералы, пирит — гидрослюда — кальцит, сера — пирит
Зона окисления	Сера — гипс, сера — пирит
Характерный парагенезис серы	Кальцит — сера — гипс
Характерные минералы	Шпатовый гипс
Способы отложения серы	Преимущественно метасоматическое замещение
Элементы-примеси в сере	Na, Mg, Al, Si, Ca, Ti, Mn, Fe, Cu, Sr, Zr, Mo, Se

с серой встречается много гипса, часто в сдвойнированных кристаллах; в) мало зернистого кальцита; г) сера и пирит часто встречаются вместе.

**Минералого-геохимические предпосылки  
для поисков серных залежей**

Указанием на существование в том или ином районе серных залежей могут служить минералы, часто встречающиеся в парагенезисе с серой — такие, как целестин и окислы кремния, а также минералы, образующиеся в обстановке низких значений Eh и высоких концентраций сульфидной серы, например гауерит. В этой связи интересно отметить, что о гауерите «из Галиции» (нынешняя Львовская и Ивано-Франков-

ская области) было известно давно, но только после вскрытия Роздольского месторождения и выявления в нем заметных количеств гауерита стал известен источник его поступления в более молодые отложения юго-западной окраины Русской платформы.

Поисковым признаком, на который впервые обратил внимание А. Е. Ферсман, может служить наличие в отложениях прослоек вулканических туфов и бентонитовых глин. В Прикарпатье в надрудных отложениях бентониты образуют выдержанные прослойки, хорошо заметные по светло-кремовому цвету. Находки бентонитов в полосе развития серных залежей вполне естественны: превращение пеплового материала в бентонит происходит под воздействием повсеместно распространенных здесь слабокислых сероводородных вод.

Воздействие восстановленных серосодержащих растворов на железистую составляющую глин и перевод железа из окисного в закисное придают окружающим серу породам пеструю, буро-красную и сине-зеленую окраску. Это обстоятельство может служить поисковым признаком на серу в Средней Азии.

В асфальтитах и битумах может находиться от 8 до 12% серы, которая способна высвободиться и давать свободную серу.

Ореолы рассеяния, окружающие промышленные залежи серы, могут быть первичными и вторичными. Первичные ореолы представлены бедными серными рудами и парагенетичными сере минералами (в основном целестином). Содержание серы в ореолах на удалении 300—400 м от контура залежи составляет в Роздоле первые проценты. В этом же месторождении отдельные вкрапленники серы обнаруживаются на удалении 2 км от контура залежи. Ширина первичного ореола рассеяния на Гаурдаке и Шорсу достигает нескольких километров.

Из вторичных ореолов перспективны солевые ореолы рассеяния. Надежным элементом-индикатором на серное оруденение является стронций. Подземные воды, соприкасаясь с залежью обогащаются этим элементом и выносят его за контуры месторождения. Так, законтурные сульфатные воды скв. 43 г содержат 30 мг/л Sr.

Необходимо указать еще на поисковое значение содержания в водах бикарбонатов. Их высокие концентрации (до 833 мг/л, Роздольское месторождение) как результат редукции сульфатов свидетельствуют о больших масштабах подземного окисления углеводов.

Остановимся теперь на минералах зоны окисления серных месторождений. Вещественный состав зоны окисления

серных залежей до последнего времени изучался слабо. Между тем целеустремленные поиски промышленной серы невозможны без знания минералов, обнаружение которых в поверхностной зоне может служить указанием на нахождение серных руд на глубине.

Весьма интересен недавно обнаруженный в серных месторождениях водный основной сульфат алюминия — базалюминит. Он впервые был найден нами в окисленной зоне Водино в 1966 г. Исходя из приведенных Н. М. Страховым карт распространения различных типов литогенеза, мы отметили, что наряду с другими районами вероятной областью нахождения базалюминита может быть территория Крыма. Эта догадка подтвердилась в 1968 г.: базалюминит был обнаружен нами в чокракских отложениях мыса Тархан и в окисленной зоне Чекуркояшского месторождения. Состав и свойства всех образцов базалюминита приведены ниже:

Местонахождение	Состав	Средний показатель преломления	Удельный вес
Водино	$Al_{4,00}(SO_4)_{0,97}(OH)_{10,00} \cdot 3,3H_2O$	1,515—1,522	2,00
Чекур-Кояш	$Al_{4,00}(SO_4)_{0,87}(OH)_{10,32} \cdot 3H_2O$	1,522—1,528	2,18
Тархан	$Al_{4,00}(SO_4)_{0,86}(OH)_{10,23} \cdot 2,8H_2O$	1,526—1,534	2,18

На мысе Тархан месторождение серы еще не обнаружено; но присутствие здесь базалюминита позволяет предполагать, что этот минерал может принадлежать зоне окисления серной залежи.

Самородная сера редко бывает химически чистой. Обычно она содержит различные примеси. Вулканогенная сера вмещает до 0,026% (2,8 г/т) мышьяка и до 0,028% (2,8 г/т) теллура. Исследования, проведенные совместно с В. Д. Сидельниковой (ИГЕМ АН СССР), показали, что экзогенная сера содержит селен в количествах, превышающих его кларк в осадочных породах на порядок и более (до 10 г/т). Вулканогенная сера и сера, образующаяся при горении ископаемых углей, содержат соответственно 0,00016—0,104% (1,6—1040 г/т) и 0,048—0,13% (480—1300 г/т) селена.

В качестве минералого-геохимических признаков экзогенных месторождений серы могут служить: в Прикарпатье — известняки, обогащенные изотопом  $S^{12}$  больше чем на 35‰ по сравнению с седиментационными известняками; в Среднем Поволжье и Крыму — зоны измененных пород с минеральной ассоциацией базалюминит — вторичный гипс.

Сказанное позволяет указать на область Тарханского тектонического усложнения (Крым) и на Вольно-Подольское окончание Русской платформы как на перспективные на серу районы.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Корневский С. М. Серопроявление юго-востока Русской платформы.— Труды ВСЕГЕИ, новая серия, 1961, 68.
- Дишров М., Джумагалиев Т. Н. Сера в Прикаспийском соляно-купольном районе.— Изв. АН КазССР, серия геол., 1968, № 3.
- Перфильев Н. И., Егосин В. Ф., Тухфатов К., Камышев К. Серопроявление сатимола.— В кн. «Химическое и горнорудное сырье Казахстана». Алма-Ата, изд-во «Наука», 1968.

### О ПРОЦЕССАХ МЕТАСОМАТИЧЕСКОГО СЕРООБРАЗОВАНИЯ В ЭКЗОГЕННЫХ УСЛОВИЯХ

(на примере Гаурдакского месторождения  
Среднеазиатской сероносной провинции)

*И. С. Лазарев*

Сорокалетний период изучения Гаурдакского месторождения как нельзя более полно отражает всю сложность проблем, связанных с выяснением генезиса месторождений самородной серы. Обзоры по вопросам образования экзогенных месторождений серы приведены в трудах А. С. Соколова (1958, 1965), М. В. Иванова (1964), И. И. Алексенко (1967), Н. П. Юшкина (1968). По Гаурдаку подобный обзор в 1961 г. составлен В. Д. Коганом.

Эволюция взглядов на генезис Гаурдакского месторождения кратко может быть охарактеризована рядом исследований.

А. В. Данов (1936), изучавший месторождение с 1932 по 1941 г., и В. П. Мирошниченко считали, что сера Гаурдака образовалась в стадию сингенеза в условиях титонского бассейна и отлагалась совместно с известняками и гипсами. С 40-х годов точка зрения на образование месторождения изменилась. Н. П. Петров (1955) и А. С. Соколов (1958) считают, что образование серы произошло в эпигенетическую стадию. В основу этой гипотезы были положены известные теоретические разработки А. С. Уклонского (1935, 1940). Эпигенетическая теория образования самородной серы в экзогенных условиях получила дальнейшее развитие в трудах А. С. Соколова (1958). По мнению А. С. Соколова, отсутствие дока-

зательств химической сульфатредукции свидетельствует в пользу биохимического восстановления сульфат-ионов подземных вод до сероводорода. Взгляды В. А. Иванова, Е. С. Парникеля и М. Г. Горбачева на генезис серных руд Гаурдака, высказанные ими в 1956 г., являются «синтезом» положений А. С. Уклонского и Н. П. Петрова о механизме осернения пород и положения А. С. Соколова о биохимическом образовании сероводорода как основного источника элементарной серы. Теория биогенного происхождения самородной серы была детально разработана М. В. Ивановым (1957, 1964 и др.). В. Д. Коган в 1961 г. пришел к выводу, что серные руды Гаурдака образуются двумя путями: часть — метасоматическим замещением известняков и гипсов, а часть — выполнением пор, каверн, трещин в этих породах. На метасоматический характер процессов образования серных руд Гаурдака указывали также Ф. И. Панин (1969), Е. С. Паркинель (в 1965 г.) и др.

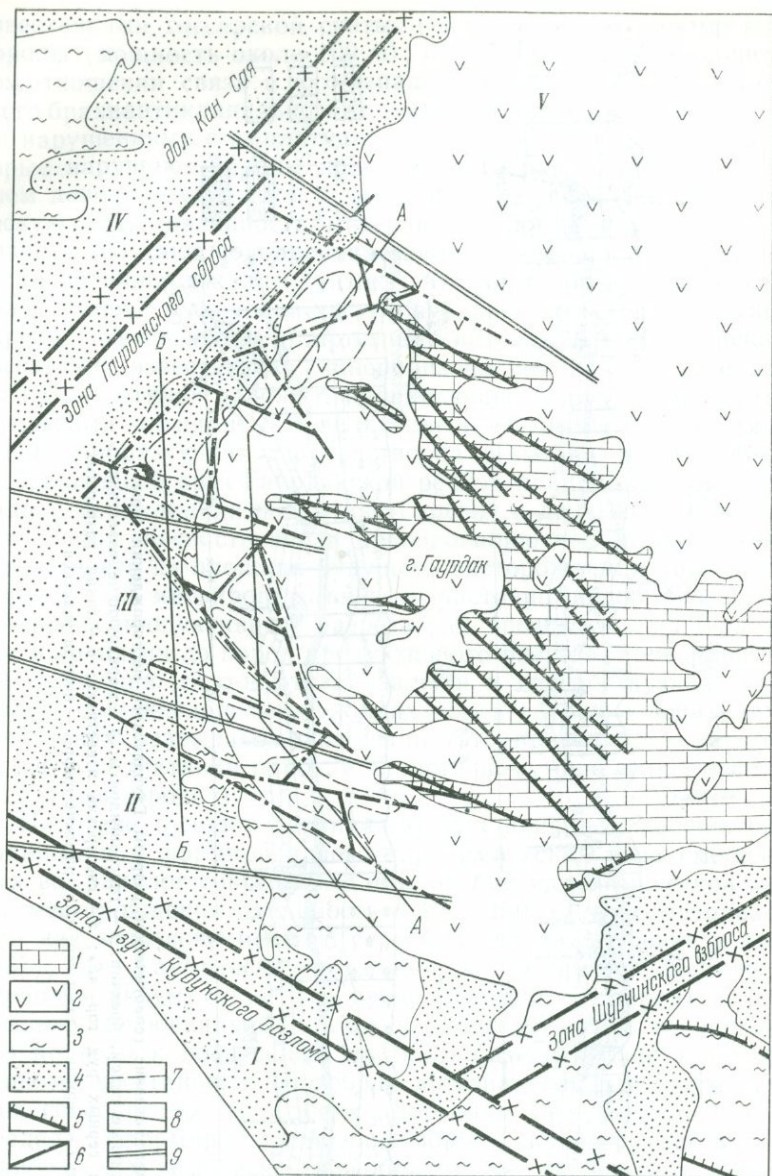
В настоящее время наиболее обосновано, что серообразование в эпигенетическую стадию предопределяется: наложением (выполнением) осернения в первичных породах (известняки, доломиты, мергели, глины, песчаники, гипсы, ангидриты), то есть, во-первых, процессами гидрогенеза; и, во-вторых, замещением первичных пород (гипсы, ангидриты) — процессами метасоматоза.

В применении к конкретным условиям экзогенного серообразования под метасоматозом следует понимать процесс замещения сульфатных минералов (гипс, ангидрит) почти одновременно образующимися кальцитом и серой в результате биохимических и химических реакций, протекающих в поровых растворах, заключенных внутри замещаемых пород (гипсоангидриты) и достаточно полно их насыщающих, при сохранении общего объема исходной породы.

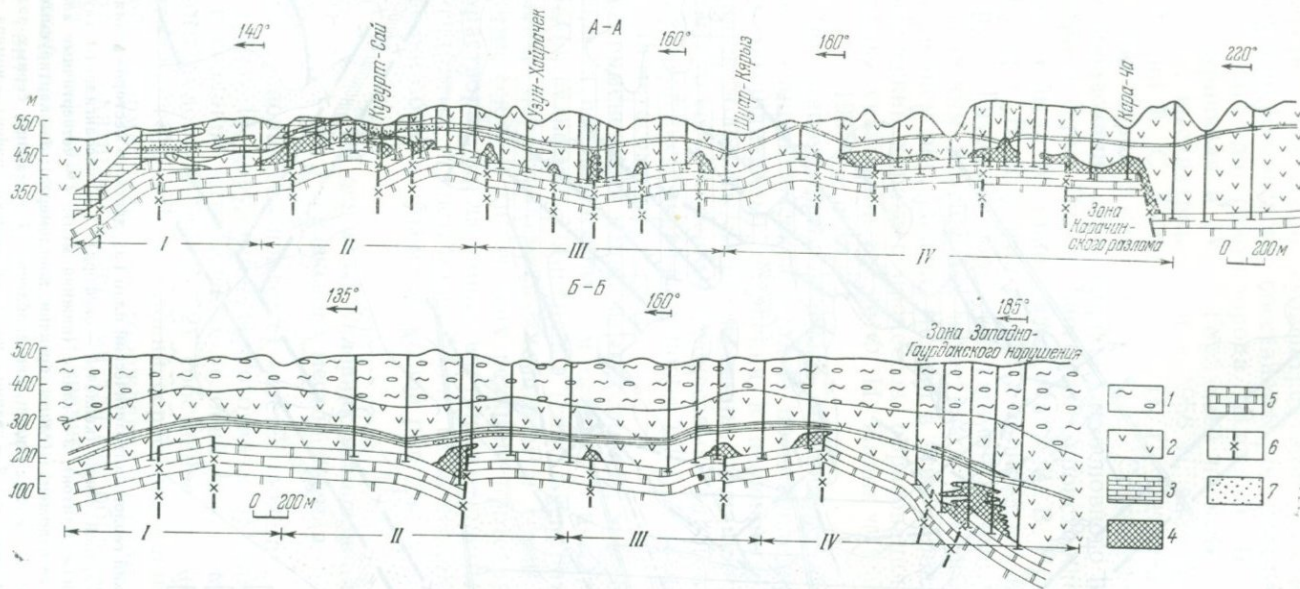
### Об основных условиях становления Гаурдакского месторождения

Все условия становления месторождения проявились в два этапа: 1) дорудный — подготовка недр для сероотложения и создание оптимальных условий для начала процессов серного рудообразования; 2) собственно рудный — довольно длительное сохранение условий серообразования «роста» залежей и формирования месторождения в целом.

Благоприятными моментами для серообразования являются: а) продуктивный (с точки зрения сероносности) литологический разрез, который представлен ангидритами гаурдакской свиты (мощностью до 200 м) ( $J_3km + t$ ), являющимися материнскими породами для серы и подстилающими их



Фиг. 1. Схематический геолого-литологический план Гаурдакского месторождения серы  
 1 — известняки гиссарской свиты (келловей — оксфорд); 2 — гипсоангидриты гаурдакской свиты (кимеридж — титон); 3 — глины (нижний мел); 4 — четвертичные аллювиально-пролювиальные отложения (глины, брекчи, конгломерат); 5 — картируемые разрывные нарушения; 6 — осевые линии зон дроблений; 7 — границы серных залежей гор «F»; 8 — линии разрезов; 9 — границы участков (римские цифры — номера участков)



Фиг. 2. Схематические геологические разрезы Гаурдакского месторождения серы  
 1 — четвертичные гипсы, брекчии; 2 — гипсоангидриты; 3 — маркирующие известняки;  
 4 — залежи серных руд гор. «F»; 5 — гиссарские известняки; 6 — линии разрывных  
 нарушений; 7 — серные залежи гор. «D»; римские цифры — номера участков

известняками гиссарской свиты ( $J_3cl + oxI$ ) — коллекторские породы (мощность около 100 м); б) в структурно-тектоническом отношении связь с юго-западной периклиналью Гаурдакского брахиантиклинального поднятия, осложненной разрывными нарушениями с амплитудами 1—20—50 м (фиг. 1 и 2), которые нарушают породы продуктивного разреза с образованием довольно узких зон дроблений и обеспечивают тектоническую подготовленность материнских пород продуктивного разреза (создают водопроницаемость и скважность в практически водоупорных ангидритах); в) формирование газо-нефтяной залежи в сводовой части Гаурдакского поднятия в гиссарских известняках; г) артезианские воды в коллекторских гиссарских известняках (минерализованные законтурные воды газо-нефтяной залежи), проникающие в дислоцированные разрывами ангидриты и являющиеся «сырьем» для формирования образующих серу растворов (Гуревич и др., 1967); д) эрозионный врез Гаурдакской речной прадолины у юго-западной периклинали поднятия (Гуревич и др., 1967; Беленицкая, 1968), способствующий дренированию пород продуктивного разреза на площади будущего месторождения (при этом нефть могла мигрировать вниз и частично абсорбироваться в породах продуктивного разреза); е) эрозия свода Гаурдакского поднятия до пород продуктивного разреза, приводившая к разрушению газо-нефтяной залежи и способствующая инфильтрации кислородсодержащих вод в глубь по зонам тектонических разрывных нарушений (это приводило к карстованию и гидратации пород, и к частичному окислению нефтяных углеводородов).

На этапе рудообразования: а) под влиянием инфильтрационных вод формировалась гидрохимическая зона смешанных вод, аналог современной второй биогидрохимической зоны месторождения (мощность — 100—150 м), рассматриваемой как зона современного серообразования (Гуревич и др., 1967); б) в Гаурдакской прадолине время эрозии сменилось периодом аккумуляции в ее пределах глинистых пород) аллювиально-пролювиальные отложения четвертичного возраста), что привело к повышению местного базиса эрозии и постепенному восстановлению уровня артезианских вод, насыщавших гипсоангидриты в зонах дробления (в этих условиях в пределах сформированной зоны образующих серу растворов происходило химическое преобразование сульфатных минералов, сопровождающееся метасоматическим замещением их кальцитом и серой); в) по мере заполнения долины и восстановления уровня артезианских вод зона образующих серу растворов мигрировала вверх, вследствие чего наращивание залежей серных руд происходило снизу вверх по периклинали Гаурдакского поднятия.

*Признаки метасоматического замещения ангидритов (гипсов) сернокальцитовой рудой.* Признаками метасоматизма могут служить:

1) морфология месторождения — жильноподобный характер залежей серных руд нижнего рудного горизонта «F» (вытянутые линзы, трубо- и рукавообразные формы, «апофизы») (фиг. 1 и 2);

2) наличие внутри серных залежей реликтов незамещенных гипсоангидритов (блоки, небольшие включения);

3) наличие реликтовых текстур в серно-кальцитовой руде (текстурные аналоги материнских ангидритов) (фиг. 3 и 4);

4) местами внутренняя тектоническая структура зон дроблений в ангидритах унаследовалась замещающей их сернокальцитовой рудой (реликтовые тектонические структуры);

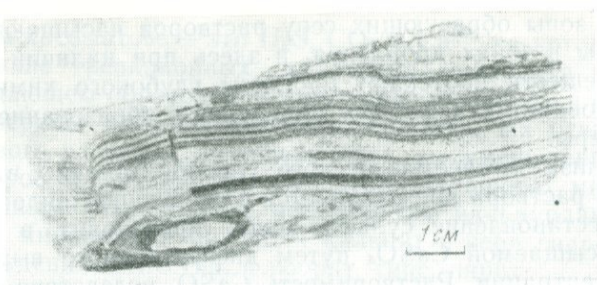
5) наличие в сернокальцитовой руде реликтовых включений кремниевых конкреций и стяжений; прожилков и слоев пелитоморфного кальцита и доломита, аналогичных таковым в материнских ангидритах; наличие реликтовых зерен ангидрита внутри зерен серы (в шлифах);

6) однотипный состав минералов-аксессуаров в серной руде горизонта «F» и во вмещающих ее гипсоангидритах (Коган, 1959);

7) наличие псевдоморфоз замещения серы по гипсу (в шлифах);

8) наличие брекчиевых серных руд — неосерненные обломки гиссарских известняков (тектоническая брекчия), сцементированные сернокальцитовой рудой горизонта «F».

*Схема механизма и некоторые геохимические особенности метасоматического серообразования.* Разработанная М. В. Ивановым биогенная теория образования эпигенетических месторождений серы принимается за основу при рассмотрении особенностей метасоматических процессов серообразования. Исследованиями М. В. Иванова в 1957 г., М. В. Иванова и Г. И. Каравайко в 1960 г., а также другими учеными доказано наличие в подземных водах Гаурдакского месторождения бактерий круговорота серы: сульфатредуцирующих и тионовых. Установлено, что для развития сульфатредуцирующих бактерий наиболее благоприятны пограничные условия при соприкосновении восстановленной и окислительной сред ( $rH_2=10-17$ ), т. е. сред, характерных для зоны образующих серу растворов. В экологическом смысле последнее связано с необходимостью утилизации токсичных для бактерий продуктов их жизнедеятельности — сероводорода путем его окисления до элементарной серы или связывания в сульфиды железа (пирит), или выносом за пределы зоны сульфатредукции. Не исключено хронологическое совмещение перечисленных случаев.



Фиг. 3. Сернокальцитовая руда гор. «F» полосчато-плоччатой текстуры (реликтовая): светлое — сера и вторичный кальцит, Гаурдакское месторождение



Фиг. 4. Сернокальцитовая руда гор. «F» линзовидной текстуры (реликтовая): сера и вторичный кальцит (светлое); пелитоморфный кальцит (темные прожилки), Гаурдакское месторождение

Воды зоны образующих серу растворов насыщают гипсоангидриты в зонах дробления, и здесь при наличии органических веществ протекают процессы глубокого химического преобразования сульфатных минералов с образованием кальцита и серы.

Механизм метасоматического серообразования в объеме порового раствора представляется в следующем виде:

1. Восстановление сульфат-ионов происходит в жидкой фазе, насыщаемой  $\text{CaSO}_4$  путем диффузионного выравнивания концентрации. Растворимость  $\text{CaSO}_4$  вследствие наличия в поровом растворе хлористого натрия значительно повышается (Соколов, 1962). Длительный контакт воды и ангидрита приводит к переходу последнего в гипс (Коган, 1962; Юшкин, 1968); при этом увеличивается объем кристаллов.

2.  $\text{SO}_4^{2-}$ , оказавшись в поровом растворе, здесь же в пограничной зоне жидкой и твердой фаз восстанавливается сульфат-редуцирующими микроорганизмами *Vibrio desulficans* до  $\text{H}_2\text{S}$ . Последний, будучи токсичным, отторгается бактериями в глубь (в тыловую часть фронта редукции) порового раствора и создает своеобразный барьер анаэробноза.

3.  $\text{Ca}^{2+}$  соединяется с  $\text{HCO}_3^{1-}$ , образуя карбонат. Вторичный кальцит отлагается на место ушедшего в поровый раствор сульфата.

4. При отсутствии второго реакционного этапа (в закрытой системе) ангидрит (гипс) замещается кальцитом (пример: вторичные известняки I участка, часть кальцита в целестин-кальцитовом пропластке гор. «К»).

5. При поступлении молекулярного кислорода в поровый раствор  $\text{H}_2\text{S}$  окисляется до  $\text{S}_{\text{эл}}$ , которая осаждается совместно с кальцитом.

Количество поступающего  $\text{O}_2$  должно быть оптимальным, так, чтобы количество окисляющегося  $\text{H}_2\text{S}$  было меньше продуцируемого, что будет способствовать сохранению барьера анаэробноза.

6. Реакции серообразования протекают в объемах насыщенных растворами макропустот. При этом оба реакционных этапа хронологически разделены. Сероводород из зоны редукции мигрирует в зону окисления. Сера совместно с кальцитом, гипсом или без них отлагается в пустотах разных пород. Подобным — гидрогенным — путем образуется подавляющая часть известняковых серных руд гор. «D» (верхний) и часть серы в рудах гор. «F». Образующиеся в процессе гидrogenеза  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{Ca}^{2+}$  могут мигрировать в зону метасоматоза (в поровые растворы).

7. Из закона сохранения объемов при метасоматическом замещении вытекает, что поровые растворы должны быть пересыщены компонентами, участвующими в реакциях. При

серном метасоматозе — это  $H_2S$ ,  $CO_2$  и  $Ca^{2+}$ , из которых идет образование реакционных минералов — кальцита и серы. В замещающем образовании могут присутствовать и осажденные минералы метасоматического процесса. Их осаждением из порового раствора компенсируется то уменьшение объема, которое произошло при замещении первичных минералов реакционными. При серном метасоматозе на Гаурдаке осажденными минералами являются кальцит и сера гидrogenного происхождения, целестин, флюорит, гипс, пирит.

Расчеты привноса — выноса вещества и дефекта объема, проведенные автором, привели к выводу о том, что процесс серного метасоматоза на Гаурдаке характеризуется общим выносом компонентов, равным 441,9 атома (49%), и общим привносом, равным 135,4 атома (15%), и, таким образом, имеет отрицательный баланс вещества, равный 306,4 атома (34%) на 10 000 Å. Это хорошо согласуется с данными Н. П. Юшкина (1968) по Шор-Су (общий вынос для залежи «*k*» — 183,4 атома, или 23%; для залежи «*l-k*» — 74,9 атома, или 10%), и, следовательно, это явление для серного метасоматоза в экзогенных условиях может рассматриваться как общая закономерность.

Основные потери вещества (на примере Гаурдака и Шор-Су) имеют место за счет атомов  $H_2$  и  $O_2$  (кристаллизационная вода) и  $Ca$  ( $Mg$ ) замещаемых сульфатных пород. В результате потери кислорода (22—50%) сероносная порода становится более восстановленной.

Основной привнос вещества при серном метасоматозе на Гаурдаке обусловлен углеродом (23—20%) в составе органического вещества, который использован на образование вторичного кальцита серных руд. На Шор-Су это явление выражено слабее.

На примере Гаурдака и Шор-Су установлено, что основная часть серы в руде образовалась за счет восстановления сульфатов на месте (гор. «*F*» — 45,5%; гор. «*K*» — 73,5%; «*L-K*» — 46,5%). Собственной серы в замещаемых объемах сульфатных пород недостаточно для образования всего количества серы в метасоматических залежах. Недостающее количество серы привнесено в зону метасоматоза серообразующими растворами. Представляется, что для серного метасоматоза в экзогенных условиях это явление также может рассматриваться как общая закономерность.

В метасоматических серных рудах гор. «*F*» отмечается привнос  $Sr$ ,  $F$ ,  $Ba$ ,  $As$ ,  $C_{орг}$ ,  $Pb$ ,  $Se$ ,  $Cu$ ,  $Ca$  и вынос  $Si$ ,  $Al$ ,  $Ni$ ,  $Mo$ ,  $V$ ,  $Zr$ ,  $Cr$ ,  $Li$ ,  $B$ ; на одном уровне остаются  $Mn$ ,  $Ti$ ,  $Ag$ .

- Алексенко И. И. Сера Предкарпатья. Изд-во «Недра», 1967.
- Беленицкая Г. А. Древние погребенные долины Средней Азии и связь с ними процессов серообразования.— Труды Геол. ин-та, г. Казани, 1968, вып. 22.
- Гуревич М. С., Померанц Л. Б., Поспелов А. П. Биогидрохимическая аномалия Гаурдакского серного месторождения.— Доклад. отдел. и комисс. Географ. об-ва СССР, 1967, вып. 2.
- Данов А. В. Об условиях образования серы в Средней Азии.— Труды ЦНИГРИ, 1936, вып. 88.
- Иванов М. В. Участие микроорганизмов в образовании отложений серы в Шор-Су.— Микробиология, 1957, 26, № 5.
- Иванов М. В. Роль микробиологических процессов в генезисе месторождений самородной серы. Изд-во «Наука», 1964.
- Коган В. Д. К генезису самородной серы.— Докл. АН СССР, 1959, 125, № 5.
- Коган В. Д. К вопросу о взаимоотношении гипса и самородной серы.— Мин. сб. Львовск. гос. ун-та, 1961, № 15.
- Коган В. Д. Основные закономерности размещения и строения серных руд Гаурдака.— Докл. АН СССР, 1962, 142, № 3.
- Панин Ф. И. О геологии Гаурдакского месторождения.— В кн. «Геология месторождений самородной серы». Изд-во «Недра», 1969.
- Парникель Е. С. Гаурдакское месторождение самородной серы.— В кн. «Геология месторождений самородной серы». Изд-во «Недра», 1969.
- Померанц Л. Б. Микробиологические процессы в подземных водах Гаурдакского серного месторождения.— Докл. АН СССР, 1968, 179, № 4.
- Петров Н. П. Условия образования одного из серных месторождений в юго-западных отрогах Гиссара.— Записки Узб. отд. Всес. мин. об-ва, 1955, вып. 8.
- Соколов А. С. Основные закономерности геологического строения и размещения осадочных месторождений самородной серы.— Сов. геология, 1958, № 5.
- Соколов А. С. О генезисе месторождений самородной серы.— Литолог. и полезн. ископ., 1965, № 2.
- Соколов Д. С. Основные условия развития карста. Госгеолтехиздат, 1962.
- Уклонский А. С. Геохимическая характеристика месторождения Шор-Су.— В сб. работ НИС Среднеазиатского геологического Треста. Ташкент, 1935.
- Уклонский А. С. Парагенезис серы и нефти. Ташкент, Изд-во Узб. фил. АН СССР, 1940.
- Юшкин Н. П. Минералогия и парагенезис самородной серы в экзогенных месторождениях. Изд-во «Наука», 1968.

## О НЕКОТОРЫХ МЕТОДАХ ИЗУЧЕНИЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ САМОРОДНОЙ СЕРЫ В ЗАЛЕЖАХ

О. Т. Степаненко

Нами получены некоторые результаты в изучении распределения серы и геометризации рудных тел и залежей при использовании метода модулирования содержаний. Суть предлагаемого метода заключается в том, что анализ изменения

содержаний серы осуществляется посредством сравнения отвлеченных величин — модулей содержания. Модуль содержания показывает отношение содержания серы в данной точке наблюдений (выработке, пробе) к среднему содержанию серы в рудном теле. Таким образом, в каждом конкретном случае оценивается не вообще колебание этого параметра, а отклонение в сторону увеличения или уменьшения по отношению к среднему его значению. Метод модулирования может применяться при анализе распределения серы как по площади, так и в вертикальном разрезе. При этом в качестве точек наблюдения используются в первом случае разведочные выработки, во втором — отдельные пробы.

Модуль содержания для разведочной выработки определяется как отношение содержания серы по выработке к среднему в рудном теле

$$M = \frac{C}{C_{\text{ен}}},$$

где  $M$  — модуль содержания серы по разведочной выработке;  $C$  — содержание серы по разведочной выработке, %;  $C_{\text{ен}}$  — среднее содержание серы в рудном теле (по совокупности всех имеющихся пересечений), %.

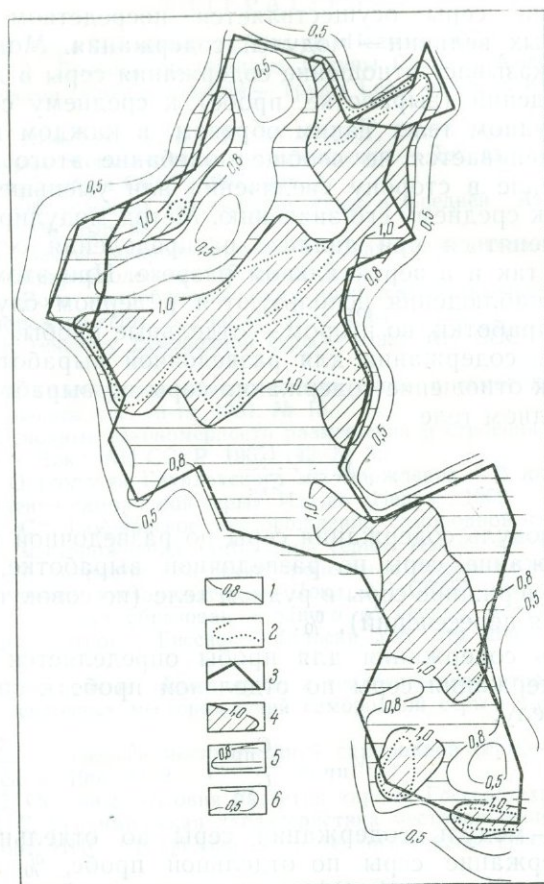
Модуль содержания для пробы определяется как отношение содержания серы по отдельной пробе к среднему по рудному телу:

$$M_{\text{пр}} = \frac{C_{\text{пр}}}{C_{\text{ен}}},$$

где  $M_{\text{пр}}$  — модуль содержания серы по отдельной пробе.  $C_{\text{пр}}$  — содержание серы по отдельной пробе, % (результат химического анализа).  $C_{\text{ен}}$  — среднее содержание серы по рудному телу, %.

*Распределение серы по площади* изучается на планах путем построения изолиний модулей содержания по данным всех выработок, вскрывших сероносную залежь или рудное тело. Здесь и далее под «сероносной залежью» подразумевается часть осерненного горизонта, геометризованная по бортовому содержанию — 1%. «Рудное тело» — часть сероносной залежи, геометризованная по бортовому содержанию, — 5% (установленному кондициями для Средневолжских месторождений).

Геометризация залежей и рудных тел по модулям, произведенная для горизонта III+IV месторождения Дойки и по осерненным горизонтам Водинского месторождения, позволила уже на стадии первого обзора отметить следующее (фиг. 1).



Фиг. 1. Блокировка рудного тела по модулям содержаний серы. Месторождение Дойки, горизонт III + IV

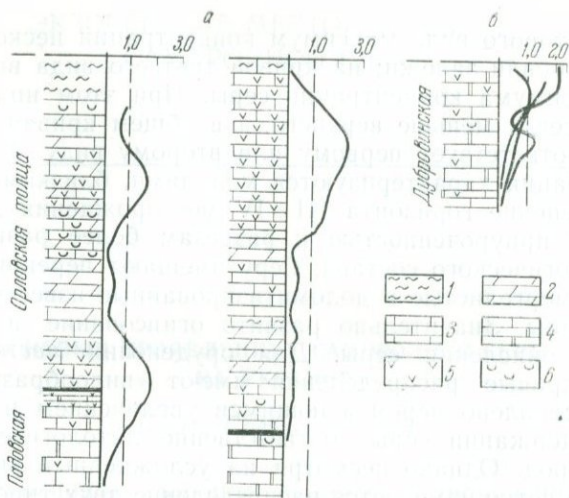
1 — изолинии модулей содержания серы в рудном теле; 2 — изолинии модулей 1,0 в залежи; 3 — контуры подсчетных блоков, выделенных обычным способом.

Блоки, выделенные по модулям: 4 — с содержаниями серы больше среднего по рудному телу,  $M > 1,0$ ; 5 — с содержаниями серы выше кондиционного,  $M = 0,8-1,0$ ; 6 — ограниченные бортовым содержанием,  $0,5 < M < 0,8$

1. В пределах рудных тел и залежей выделяются определенные локальные участки повышенной и пониженной концентрации серы.

2. Участки повышенной концентрации серы, выделенные в пределах рудного тела, и залежи, по преимуществу, совпадают или же в общих чертах наследуют друг друга.

3. Во многих случаях не наблюдается постепенного понижения концентрации серы, вследствие чего контур рудного тела определяется путем интерполяции.



Фиг. 2. Типы распределения серы в разрезах

а — месторождение Дойки (скважины 97/349 и 90/353); б — Алексеевка II; 1 — глина, 2 — мергель, 3 — известняк, 4 — известняк доломитовый, 5 — кальцит, 6 — гипс; 1,0 — модуль, соответствующий среднему содержанию по рудному телу

4. Довольно наглядно выделяются части рудного тела, которые требуют уточнения контура.

Получаемое таким образом разделение залежи и рудного тела на естественные геологические блоки позволяет с бóльшей детальностью выявлять закономерности распределения серы в зависимости от особенностей геологического строения того или иного участка.

*Распределение серы в разрезах* изучается путем графического отображения модулей по пробам в виде гистограмм и кривых распределения в каждом пересечении залежи. Такие исследования осуществлены по 68 пересечениям II горизонта участка Алексеевка II Алексеевского месторождения и по 71 пересечению горизонта III+IV месторождения Дойки. В результате выявились некоторые особенности распределения серы в вертикальном разрезе (фиг. 2).

Для Алексеевского месторождения, характеризующегося приуроченностью оруденения к довольно однородной толще доломитизированных известняков, наблюдается наличие максимума концентрации серы в верхней части сероносной залежи и постепенное понижение ее книзу. Такой тип распределения мы называем нормальным. Наблюдаемые варианты нормального распределения для участка Алексеевка II описываются кривыми трех видов. На кривой первого вида максимум концентрации серы совпадает с кровлей залежи; на

кривой второго вида максимум концентрации несколько смещен от кровли залежи; на кривой третьего вида выделяются два максимума концентрации серы. При этом нижний максимум всегда меньше верхнего, а в общем кривая распределения соответствует первому или второму виду. Максимумы концентрации характеризуются модулями, близкими 1,0—1,5.

Оруденение горизонта III+IV месторождения Дойки отличается приуроченностью к разрезам более разнообразного литологического состава. Сера вмещает перекристаллизованные, мергелистые и доломитизированные известняки, мергели, глины. Значительно развито огипсование известняков за счет окисления серы. Для оруденения *месторождения Дойки* кривые распределения имеют «пилообразный» вид. Это обусловлено перемежающимся увеличением и уменьшением содержаний серы соответственно литологическому составу пород. Однако несмотря на усложненный вид кривых довольно четко намечается распределение двух типов.

*Первый тип* — нормальное распределение. Кривые распределения показывают максимум концентрации серы в верхней части и обеднение книзу.

*Второй тип* — распределение с двумя максимумами. Один максимум в верхней, другой в нижней части залежи. Максимумы близки по величине. Книзу от каждого максимума идет понижение концентрации, как и при нормальном распределении.

По положению в литолого-стратиграфическом разрезе месторождения верхний максимум приурочен к верхней части орловской толщи, а нижний — к низам орловской и верхам прилегающей падовской толщи. В обоих типах распределения максимумы концентрации характеризуются модулями проб 1,5—2 (до 3), т. е. максимальные содержания серы превышают среднее по рудному телу в полтора-два раза и более.

Следовательно, и в вертикальном разрезе залежей намечается определенная дифференциация по концентрации серы.

Использование метода модулирования содержаний позволяет геометризовать рудные тела и залежи с выделением естественных геологических блоков. А это дает новые возможности получения дополнительной информации для уточнения генетических построений и решения ряда практических задач оценки и эксплуатации месторождений.

# ЭКЗОГЕННЫЕ МЕСТОРОЖДЕНИЯ САМОРОДНОЙ СЕРЫ

---

## О НОВЫХ ПРОЯВЛЕНИЯХ САМОРОДНОЙ СЕРЫ НА УКРАИНЕ

*Б. И. Сребродольский*

В ряде районов Украины о серных проявлениях стало известно только в последнее время. Таковы рудопроявления серы в Днепроовско-Донецкой впадине, Волинско-Подольском районе, на Керченском полуострове. Одни из них представлены находками самородной серы в ядрах скважин, взятых с большой глубины, другие обнаружены близ поверхности. Как те, так и другие изучены еще недостаточно. Они представляют научный и, по-видимому, практический интерес.

### Днепроовско-Донецкая впадина

О сероносности солянокупольных отложений Днепроовско-Донецкой впадины стало известно только в 30-х годах нашего столетия. В послевоенное время первым упоминанием в печати, заставившим обратить внимание на серу соляных куполов этого района, было сообщение В. Д. Когана и В. А. Андреевой (1963). С тех пор изучением сероносности здесь занимается Кременчугская экспедиция под руководством Ю. И. Ветрова. Отдельные сведения о сере Днепроовско-Донецкой впадины находим в работах М. Г. Перцовича (1967), С. М. Кореневского и др. (1968).

В геологическом строении впадины принимают участие палеозойские, мезозойские и кайнозойские породы. В ее пределах выявлены перспективные для поисков серы нижнепермские и верхнедевонские сульфатно-карбонатные отложения. Впадина характеризуется значительной геоструктурной дифференциацией. Здесь известен целый ряд очень крупных нефтегазоносных районов, а также установлены другие критерии сероносности (Соколов, 1965).

Таблица 1

## Химический состав известково-глинистых пород кепрока Ефремовского купола (в вес. %)

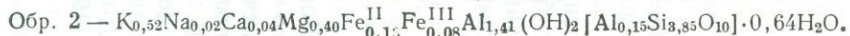
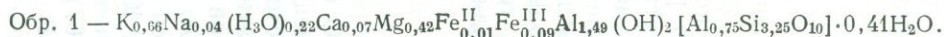
Место взятия	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	Cl	CO <sub>2</sub>	S <sub>Эл</sub>	SO <sub>3</sub>	П.п.п.	Сумма	Поправка на Cl	Исправ- ленная сумма
Скв. 6021, глу- бина 225,0 м	33,42	0,72	13,03	3,51	1,44	0,08	2,15	20,72	0,35	3,57	0,54	0,24	16,28	0,16	0,74	3,52	100,47	-0,03	100,44
Скв. 6021, глу- бина 375,0 м	36,40	0,54	9,97	5,75	0,29	0,16	1,12	21,90	0,24	3,18	Отсут- ствует	0,41	16,40	0,22	2,50	0,72	99,80	-0,09	99,71
Скв. 6021, глу- бина 337,0 м	40,44	0,58	10,21	2,47	2,59	0,10	5,79	15,66	0,47	3,55	0,14	0,23	15,42	0,16	0,66	1,50	99,97	-0,03	99,94

Таблица 2

## Химический состав пелитовых гидрослюдистых фракций кепроков (в %)

№ об- разца	Место взятия	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	Сумма
1	Ефремовский купол, скв. 6021, глубина 388,7 м	48,34	0,26	28,35	1,75	0,29	4,18	1,04	0,26	7,75	0,86	6,91	99,99
2	Роменский купол, скв. 6020, глубина 143 м	57,96	0,46	19,93	1,04	2,30	4,09	0,54	0,23	6,19	1,38	5,67	99,79

## Кристаллохимические формулы гидрослюд:



Серопроявления обнаружены в сульфатно-карбонатных породах кепроков Роменского, Логовиковского, Дмитриевского, Ефремовского куполов; в галогенной толще сера найдена на Парафиевском, Валковском, Ефремовском, Лейковском, Распашновском, Роменском и Самаринском куполах. На Корульском куполе серувмещающей породой является угленосная толща — Ново-Дмитриевское бурогольное месторождение.

В кепроках содержащие серу разности представлены известковисто-глинистыми породами и известняками с переменным содержанием в них карбоната и глинистого материала.

Известковисто-глинистые породы, темно-серые до черных, хорошо вскипают в соляной кислоте. Химический состав их приведен в табл. 1.

Как показали рентгеновские исследования, в состав известковисто-глинистых пород, кроме кальцита, серы и гидрослюда, входят доломит, кварц, хлорит.

Из результатов химического и рентгеновского анализов пелитовых фракций (табл. 2) видно, что глинистое вещество кепроков Днепровско-Донецкой впадины имеет в основном гидрослюдистый состав.

В кепроках района обнаружены следующие минералы: сера, пирит, галенит, сфалерит, магнетит, гематит, кварц, оливин, гранат, циркон, эпидот, турмалин, гиперстен, пироксен, волластонит, крокидолит, мусковит, биотит, гиrolит, гидрослюда, глауконит, хлорит, альбит, плагиоклаз, калиевый полевой шпат, скаполит, апатит, кальцит, арагонит, доломит, стронцианит, гипс, ангидрит, целестин, флюорит. Основная масса серы приурочена к карбонатной зоне кепрока. Ее содержание в глинистых известняках, например Ефремовского купола (скв. 6021), достигает 6% (табл. 3).

Оруденение имеет гнездо-прожилковый и вкрапленный характер. Сера мелко- и крупнозернистая, кристаллически зернистая. Ее кристаллы характеризуются не свойственными для экзогенной серы комбинациями простых форм. В гипсо-ангидритовой зоне кепрока сера кристаллически зернистая и встречается реже. В мелкозернистой сере Днепровско-Донецкой впадины обнаружен селен в количестве  $3,5 \cdot 10^{-4}\%$ .

Характерным для Днепровско-Донецкой впадины является присутствие серы в галогенной толще. Серопроявления в соли тяготеют к горизонтам, содержащим глинисто-карбонатные прослои. Сера в виде отдельных кристаллов «плавает» в соли или образует примазки на стенках трещин. Имеющийся в нашем распоряжении материал по сере галогенной толщи позволил проследить поведение серы на значительных глубинах (до 1400 м и ниже). Результаты исследования свидетельствуют о большой подвижности серы от момента ее

Таблица 3

## Химический состав осерненных пород Ефремовского купола (в вес. %)

Место взятия	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	Cl	CO <sub>2</sub>	P	S <sub>эл</sub>	SO <sub>2</sub>	S <sub>пирит</sub>	Сумма
Темно-серый известняк, глубина 384 м	4,22	—	0,39	0,26	0,11	0,15	0,59	51,44	0,13	0,11	—	0,59	41,08	0,03	0,68	0,37	0,23	100,38
Серый известняк, глубина 387,2 м	7,21	0,12	2,85	0,45	0,16	0,16	0,92	46,85	0,15	0,29	—	0,40	38,00	0,09	2,22	0,21	0,62	100,70
Глинистый известняк, глубина 388,7 м	38,60	0,64	15,08	5,28	0,69	0,09	1,69	17,62	1,52	3,17	0,44	0,97	12,84	0,34	1,26	0,42	0,83	101,48
Глинистый известняк, глубина 388,9 м	13,20	0,17	3,68	2,24	0,14	0,10	1,13	38,72	0,22	1,04	0,08	0,45	32,58	0,11	4,64	0,38	1,18	100,06
Глинистый известняк, глубина 392,4 м	14,18	0,36	3,36	1,68	0,29	0,10	0,71	39,19	0,23	0,99	—	0,52	31,00	0,16	5,09	0,23	1,55	99,64
Серый кавернозный известняк, глубина 392,6 м	28,76	0,19	4,15	3,11	0,22	0,06	0,80	28,24	0,20	0,72	—	0,72	29,60	0,09	4,36	0,61	0,13	101,96
Серый известняк, глубина 375,9 м	2,96	—	0,87	0,40	—	0,13	0,63	49,10	0,19	—	0,20	0,23	38,28	0,15	6,44	0,10	0,08	99,76
Темно-серый известняк	4,35	0,07	1,17	0,45	0,11	0,14	0,37	51,02	0,16	0,20	—	0,28	40,24	0,06	0,64	0,08	1,15	100,49

возникновения и до превращения в хорошо образованные кристаллы и двойники. В толще каменной соли имеется несколько генераций серы.

Не менее интересно уникальное осернение в буроугольных отложениях, залегающих в депрессионной воронке над Корюльским куполом. Его исследование, как и изучение различных форм серы в углях, только началось.

По геохимическим, петрографическим, минералогическим и другим признакам серопроявления Днепровско-Донецкой впадины отличаются от известных серных месторождений Советского Союза и, как следует из опубликованных описаний (Кореневский, 1961; Диаров, Джумагалиев, 1968; Перфильев и др., 1968), весьма сходны с серопроявлениями в солянокупольных структурах Прикаспийской впадины<sup>1</sup>. Черты сходства проявляются в следующем: 1) осернение в породах почти повсеместно приурочено к краевым частям куполов, к зоне контакта купола с вмещающими породами; 2) наиболее интенсивное осернение устанавливается в карбонатных породах (известняках, глинистых известняках), на контакте их с гипсоангидритами и соляными образованиями; 3) скопления серы всегда находятся в ослабленных зонах: порах, трещинах, в межзерновом пространстве и по трещинам спайности минералов; 4) выделения серы часто встречаются в породах, в различной мере пропитанных нефтью и продуктами ее окисления, 5) образованию самородной серы в кепроках соляных куполов сопутствует определенный парагенетический комплекс минералов (кальцит, целестин, кварц, кварцин, халцедон, гипс); в солях сера генетически связана с кальцитом, доломитом, гидрослюдой. Повсеместно отмечена широкая пиритизация вмещающих пород; 6) кепроки Днепровско-Донской впадины и Прикаспия глинистые (гидрослюдистые); этим они существенно отличаются от богатых серой кальцитовых кепроков солянокупольных структур побережья Мексиканского залива.

### Волыно-Подольское окончание Русской платформы

Из палеозойских пород Волыно-Подольского окончания Русской платформы самородная сера обнаружена в верхнедевонских доломитах. Ее наблюдали в кернах трех скважин: в скв. 39 (площадь Милятин) на глубине 250 м и в скв. 68 и 61 (площадь Дерново) соответственно на глубинах 1376—1380 и 1787—1789 м.

<sup>1</sup> Еще в 1936 г. С. Е. Прянишников описал в Прикаспийской впадине 30 серопроявлений. Проведенные в последнее время буровые работы на нефть и газ в этом районе добавили к ним еще 10 серных рудопроявлений.

В тектоническом отношении район распространения серы находится в пределах палеозойского прогиба. Палеозойские отложения усложнены локальными и региональными нарушениями. На площади Милятин сера залегает в куполе локального поднятия в аллохтонной части взбросо-надвига; на Дерновской площади размещение находок серы может свидетельствовать о пластовом характере осернения. Все скважины, вскрывшие серу, находятся вблизи тектонического нарушения, которое протягивается с северо-запада на юго-восток. Расстояние между скважинами 8 км.

В окрестностях с. Дерново (в 50 км северо-восточнее г. Львова) самородная сера наблюдается в низах франского яруса. Серусодержащие доломиты темно-серые до черных, битуминозные. Зерна доломита ромбоэдрические с ровными очертаниями, размер их не превышает 0,05 мм. В шлифах постоянно отмечаются черные примазки битуминозного вещества. Химический состав вмещающего серу доломита следующий (в вес. %): CaO 31,05; MgO 21,18; SiO<sub>2</sub> 0,44; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,02; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,36; FeO 0,07; Na<sub>2</sub>O 0,15; K<sub>2</sub>O 0,10; CO<sub>2</sub> 46,56; SO<sub>3</sub> 0,34; п.п.п. 0,43; сумма 100,70.

В доломитах сера образует скопления от едва заметных невооруженным глазом примазок до вкрапленников, достигающих 2,5 см в наибольшем сечении. Вкрапленники изометрические или неправильные. В трещинах и других ослабленных зонах, благоприятных для проникновения подземных вод, сера образует дендритовидные примазки и различно ориентированные жилки мощностью до 1 см. Сера кристаллически зернистая, имеет окраску от светло-желтой до светло-зеленой.

Сера находится в пустотах доломита в парагенезисе с молочно-белым кальцитом, выделяющимся первым, и кристаллами ангидрита, вместе с серой выполняющими центр пустот. От вмещающего ее доломита она отделяется полоской кристаллически зернистого кальцита. Кристаллы ангидрита столбчатые, таблитчатые и пластинчатые. Сера выполняет промежутки между кристаллами ангидрита. Иногда ангидрит замещается кальцитом и серой. Порядок кристаллизации минералов следующий: кальцит, ангидрит, кальцит, сера. Химический состав серно-ангидритовых вкрапленников следующий (в %): S<sub>всл</sub> 25,05; CaO 31,24; MgO 0,87; SO<sub>3</sub> 38,96; SiO<sub>2</sub> 0,06; п.п.п. 4,27; сумма 100,45.

Рассматривая вопрос о происхождении серы в палеозойских породах Воыно-Подольского окончания Русской платформы, необходимо отметить, что в толще верхнедевонских отложений наблюдаются напорные сульфатно-кальциево-натриевые воды с содержанием сероводорода до 35 мг/л. Формирование сероводорода связано с восстановлением сульфа-

тов углеводородами, поднимающимися из низов палеозоя. Источником сульфат-иона послужили тортонские гипсы, выходящие на дневную поверхность в области питания девонского водоносного горизонта. Растворенный сульфат, встречая на своем пути углеводороды, поднимавшиеся из глубин, восстанавливался до сероводорода; при этом также шло образование углекислого газа. Возникшие новые компоненты раствора содействовали растворению доломитов. В образованных полостях накапливающийся сероводород при участии растворенного в водах кислорода и тионовых бактерий окислялся до самородной серы. Остаток сульфат-иона связывался с кальцием и выделялся из раствора в виде ангидрита.

### Керченский полуостров

Краткая информация о новых находках самородной серы на Керченском полуострове приведена в тезисной работе Ю. В. Соболевского (1968). Мы детально исследовали только два серопроявления вскрытых буровыми скважинами: у с. Горностаевки и на берегу Чокракского озера.

Серопроявление Горностаевка расположено в 23 км к северу от Чекур-Кояшского серного месторождения. Самородная сера обнаружена в интервале 7,30—18,0 м (скв. 107) в плотных доломитовых, частично перекристаллизованных известняках чокракского горизонта. В скв. 120, расположенной в 500 м от скв. 107, чокракские отложения представлены иными породами. Здесь в толще сопочных отложений подсечен десятиметровый слой плотного ангидрита.

Вмещающие серу известняки — серые до темно-серых, афанитовые или комковатые. Основным породообразующим минералом является пелитоморфный кальцит. Примеси представлены доломитом, редкими зернышками кварца, чешуйками слюд, глинистым веществом. Вмещающий серу доломитовый известняк в некоторых участках обнаруживает слабую полосчатость, обусловленную чередованием темных и осветленных прослоек. В основной афанитовой массе отмечены комочки кальцита. Иногда тонкие слои плавно огибают скопления зернистого кальцита. Химический состав осерненного известняка следующий (в %):  $\text{SiO}_2$  2,30;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  1,15;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  0,35;  $\text{FeO}$  0,25;  $\text{MnO}$  0,07;  $\text{MgO}$  11,93;  $\text{CaO}$  38,28;  $\text{Na}_2\text{O}$  0,22;  $\text{H}_2\text{O}$  0,14;  $\text{Cl}$  0,36;  $S_{\text{в.л}}$  2,24;  $S_{\text{пирит}}$  0,07;  $\text{SO}_3$  0,24;  $\text{P}$  0,16;  $\text{CO}_2$  42,26.

Самородная сера представлена несколькими разновидностями. Наиболее ранней из них следует считать мелкозернистую (размер зерен порядка 0,1 мм), ассоциирующую со светлым кальцитом примерно такой же зернистости. В доломитовых

известняках самородная сера образует лапчатые вкрапления с резкими контурами. Кальцит и сера являются примерно одновременными.

Увеличение крупности зерен кальцита неминуемо будет сопровождаться увеличением размеров выделений серы. При этом зерна серы приобретут свойственный ей алмазный блеск, прозрачность и ряд других свойств, чем будут сильно напоминать кристаллически зернистую серу прикарпатских месторождений. Зернистая сера контактирует со скрытокристаллической серой, которая, как и в Прикарпатье, сложена частичками порядка 0,001 мм. Обнаружение зернистой серы, содержащей в центре агрегаты скрытокристаллической серы, может свидетельствовать как о более позднем отложении зернистой серы, так и о возникновении ее в результате перекристаллизации скрытокристаллической серы.

Кальцит, находящийся в ассоциации с серой, не образует крупных кристаллов. В небольших полостях и жеодах среди доломитового известняка он представлен пластинчатыми и ромбоэдрическими кристалликами (до 0,3 мм) и их агрегатами. В основной массе кальцит встречается вместе с кварцем. Он замещает кварц или развивается на контакте двух кварцевых зерен. Кроме кварца, в пустотах отмечены небольшие (до 1 мм в сечении) шаровые выделения опала, не ассоциирующие с серой.

Изотопный состав углерода осерненных известняков участка Горностаевка колеблется по  $\delta C^{13}$  от  $-16$  до  $-21\%$ . Это, по всей вероятности, может свидетельствовать о том, что углерод осерненных известняков генетически связан с углекислотой, образовавшейся в результате окисления нефти.

О самородной сере на берегах Чокарского озера впервые упоминает А. Антипов, производивший изыскания в этом районе в 1859 г. Однако до самого последнего времени сведения о вещественном составе осерненных пород отсутствовали.

В районе Чокрака, так же как и в Горностаевке, самородная сера залегает в известняках чокракского горизонта. В скв. 1056 она встречена в интервале глубин 67,0—73,2 м, а в скв. 1057, расположенной в 500 м к югу от предыдущей, эти же известняки подсечены на глубине 21,0—23,5 и 33,2—39,5 м. Известняки разделены прослоем карбонатной глины.

Вмещающие серу известняки имеют темно-серый до серого цвета, кавернозные. По сравнению с известняками Горностаевки они сильнее перекристаллизованы, не полосчатые. Поры и каверны выполнены серой, кальцитом и баритом.

Барит образует щетки кристаллов и отдельные индивиды величиной не более 0,1 мм. Облик кристаллов пластинчатый. Кристаллы удлинены по первой кристаллографической оси. Встречающиеся корочки сложены различно ориентированными

ми кристаллами и их агрегатами. На приподнятых участках породы они образуют нежный шелковистый ореол из вертикально стоящих индивидов. Показатели преломления барита следующие:  $Ng'$  — 1,645;  $Np'$  — 1,635. Как показали данные спектрального анализа барита, в нем присутствуют кремний, алюминий, кальций, стронций и магний в сотых долях процента.

Сера Чокрака представлена кристаллически зернистой разностью. Она кремво-желтая до желтой. Интересной деталью чокракской серы является наличие участков с хорошо выраженными следами естественной огранки (хорошо окристаллизованная сера в Крыму встречается редко). Кристаллы серы характеризуются небольшим, но редко встречающимся набором простых форм, включающих комбинации граней, свойственные кристаллам серы из кепроков Днепровско-Донецкой впадины. Кристаллически зернистая сера образует тонкие жилки в осветленном перекристаллизованном известняке. Иногда сера равномерно пропитывает известняк, образуя желто-серые серно-кальцитовые агрегаты.

Кальцит, находящийся в парагенезисе с серой, мелкозернистый, серый до молочно-белого. Он образует мелкие веретенообразные кристаллики и сростки типа «ячменных зерен». По времени образования является примерно одновременным с серой. Кроме серы, он находится в ассоциации с баритом.

### Выводы

1. Анализ новых находок серы в девонских отложениях Вольно-Подольского окончания Русской платформы и Днепровско-Донецкой впадины подтверждает реальную возможность существования серного оруденения на значительных глубинах (порядка 1400 м). Для этих глубин характерен парагенезис самородной серы не с кавернозным известняком, а с плотными образцами доломита и каменной соли.

2. На основании тесного парагенезиса серы и нефти и того обстоятельства, что самородная сера в ряде случаев образует ореолы над газо-нефтяными залежами (Теодорович, 1958), можно заключить, что а) на Вольно-Подольском окончании Русской платформы в отложениях нижнего палеозоя могут быть залежи углеводородов и что б) в покрывающих породах верхнего девона, в частности в низах франского яруса вблизи тектонических нарушений, могут быть скопления самородной серы.

3. На Керченском полуострове перспективной на серу следует считать: а) полосу субмеридионального направления Чекур—Кояш—Горностаевка, являющуюся, вероятно, зоной глубинного разлома, и б) район побережья озера Чокрак.

- Диаров М., Джумагалиев Т. Н. Сера в Прикаспийском солянокупольном районе.— Изв. АН КазССР, серия геол., 1968, № 3.
- Коган В. Д., Андреева В. И. Возраст диапировых структур восточной части Приднепровского грабена.— Геол. нефти и газа, 1963, № 4.
- Кореньевский С. М. Серопроявления юго-востока Русской платформы.— Труды ВСЕГЕИ, новая серия, 1961, 68.
- Кореньевский С. М., Бобров В. П., Супрунюк К. С., Хрущев Д. П. Галогенные формации северо-западного Донбасса и Днепровско-Донецкой впадины. Изд-во «Недра», 1968.
- Перфильев Н. И., Егосин В. Ф., Тухфатов К., Камышев Х. Серопроявления Сатимола.— В кн. «Химическое и горнорудное сырье Казахстана». Алма-Ата, изд-во «Наука», 1968.
- Перцович М. Г. Про перспективи пошуків промислових скупчень самородної сірки в палеозойських соляних формаціях.— Доп. АН УРСР, серія Б, 1967, № 3.
- Соболевский Ю. В. Новые находки серы на Керченском полуострове.— Тезисы докл. IV науч.-техн. конф. по изуч. полезн. ископ. юга Украины. Изд-во Киевск. ун-та, 1968.
- Соколов А. С. Сероносность Русской платформы.— В кн. «Рудоносность Русской платформы». Изд-во «Наука», 1965.
- Теодорович Г. И. Самородная сера как поисковый признак на нефть для Урало-Эмбинской области.— Труды Ин-та нефти, 1958, 9.

## О ГЕНЕЗИСЕ СЕРНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ПРИКАРПАТЬЯ

Я. К. Писарчик, Г. А. Русецкая

До настоящего времени вопрос о генезисе Прикарпатских серных месторождений все еще является дискуссионным. Первоначально Прикарпатские серные месторождения в СССР рассматривались большинством геологов как сингенетические (Иванов, 1959, 1964; Мерлич и др., 1963; Даценко, 1963 и др.). За последние годы все большее число геологов считает их эпигенетическими (Соколов, 1959, 1965; Алексеев, 1963, 1967; Колтун, 1966; Бобровник, 1966; Юшкин, 1966, 1968). При этом одни исследователи связывают образование серных залежей с замещением серой карбонатов ратинского горизонта (Алексеев, 1963, 1967; Трухачева, 1955 и др.), а другие считают, что здесь мы имеем метасоматоз серно-кальцитовых руд по сульфатам (Pawłowska, 1962; Юшкин, 1966, 1968; Сребродольский, 1967; Писарчик, 1968).

Совершенно однозначно вопрос о метасоматическом по сульфатам образовании серных руд Прикарпатья решается, как известно, данными по изотопному составу серы и углерода (Виноградов и др., 1961).

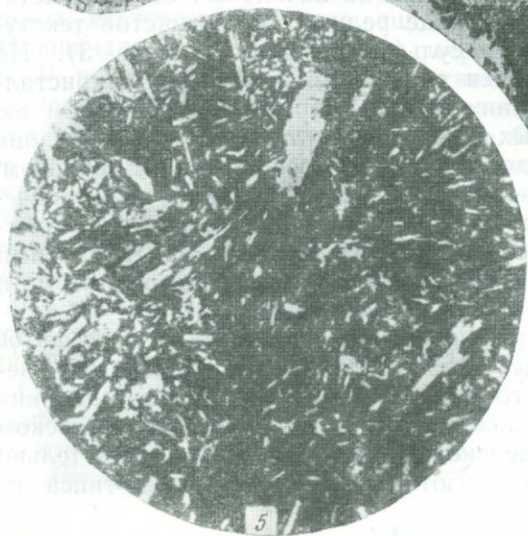
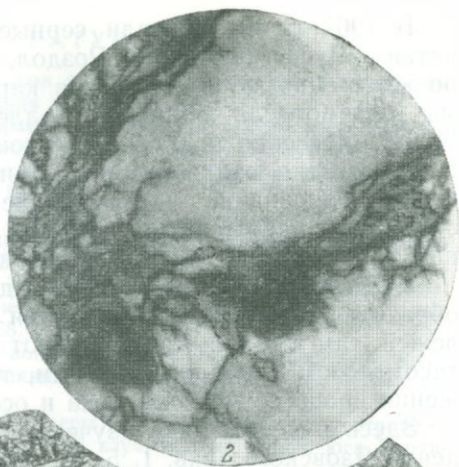
В 1967 г. мы изучали серные месторождения Прикарпатья — Язово, Немирово, Роздол, Подорожное и Жидачево — по керну многих скважин и в карьерах (Роздол). Тогда же мы просмотрели большую коллекцию штуфов и шлифов И. И. Алексенко и Л. Д. Архиповой, любезно предоставленную нам для ознакомления. При этом были установлены факты, однозначно указывающие на метасоматическое по сульфатам образование серных месторождений Прикарпатья. Эти факты можно подразделить на три категории.

I. Наиболее четко разные стадии метасоматоза, главным образом начальные, проявляются по периферии серных залежей, там, где они контактируют с почти незатронутыми метасоматозом гипсо-ангидритами, т. е. вдоль фронта продвижения процесса метасоматоза и осернения.

Здесь в целом ряде изученных нами разрезов месторождений Язовского (скв. 1, 5, 28, 30), Немировского (скв. 22-Ц и 4) и Подороженского (скв. 25, 24, 23) имеет место частичное замещение сульфата серой и кальцитом, что отчетливо видно даже макроскопически в штуфах. Характерно, что процесс замещения сульфата в пятнистых известково-сульфатных породах происходит прежде всего в участках, смежных с первичными известковыми скоплениями и прожилками, т. е. от периферии мономинеральных скоплений сульфата к их центру (фиг. 1). Такие прожилки и скопления первичного карбоната (более проницаемые, чем масса сульфата) являлись наряду с трещинами путями проникновения растворов (фиг. 2). Замещению сульфатов обычно предшествует гидратация ангидрита до гипса.

Избирательное замещение серой (и кальцитом) только сульфата обуславливает обычно на начальных стадиях метасоматоза сохранение в породе реликтовой пятнистой текстуры исходной известково-сульфатной породы (фиг. 3). На этих стадиях развивается главным образом скрытокристаллическая — «восковидная» — сера. Наряду с замещением ею сульфатов в пятнистых известково-сульфатных породах она развивается также вдоль секущих трещин. Таким образом, наши наблюдения однозначно показывают, что в периферических частях серных залежей сера метасоматически развивается по сульфатам, замещая их. Существенно, что первичный карбонат — известняк — не затрагивается метасоматозом и является здесь нерастворимым компонентом.

II. Важно, что остаточные скопления исходных сульфатов кальция не подверглись метасоматозу и внутри серных залежей. Ими прежде всего являются давно известные «целики» гипса внутри серных залежей на месторождениях Язовском (скв. 5) и Подороженском (скв. 23). Весьма желательно произвести определения изотопного состава серы гипса из



таких целиков. Можно предполагать, что сера этих гипсов будет «утяжеленной», что подтвердит остаточную природу целиков.

В массе серных руд встречаются нередко и более мелкие «останцы» — реликты гипса и ангидрита. Характерно, что они содержатся иногда даже внутри кристаллов серы. Ряд подобных фотографий приведен, в частности, в работе И. И. Алексенко (1967). Некоторые из его, а также наших фотографий шлифов приведены на фиг. 4—6. И. И. Алексенко считает эти реликты новообразованиями сульфата, возникшими в результате окисления серы. Однако такая трактовка исключается полностью. Ей противоречат три факта:

1. Отмеченные реликты сульфатов кальция находятся в нижних частях неокисленной рудной залежи (ниже зоны окисления).

2. Здесь присутствует не только гипс (см. фиг. 4 и 5), но и ангидрит, в том числе частично гидратированный (см. фиг. 6), что очень важно. Возможность отложения ангидрита в процессе седиментации в определенных условиях несомненна и подтверждена фактом его нахождения в современных осадках Сарыкамышских озер в Средней Азии (Рубанов и др., 1964). Вместе с тем ангидрит в качестве новообразований в зоне окисления серных месторождений не зафиксирован (даже на месторождениях Средней Азии, находящихся в гораздо более благоприятных для этого климатических условиях, чем Прикарпатские). Следует также иметь в виду, что ангидрит неустойчив в приповерхностной зоне и здесь постоянно имеет место его гидратация до гипса, иногда на значительную глубину (Писарчик, 1958 и др.). Все это заставляет считать, что возникновение новообразований ангидрита, в результате приповерхностного серноокислотного

---

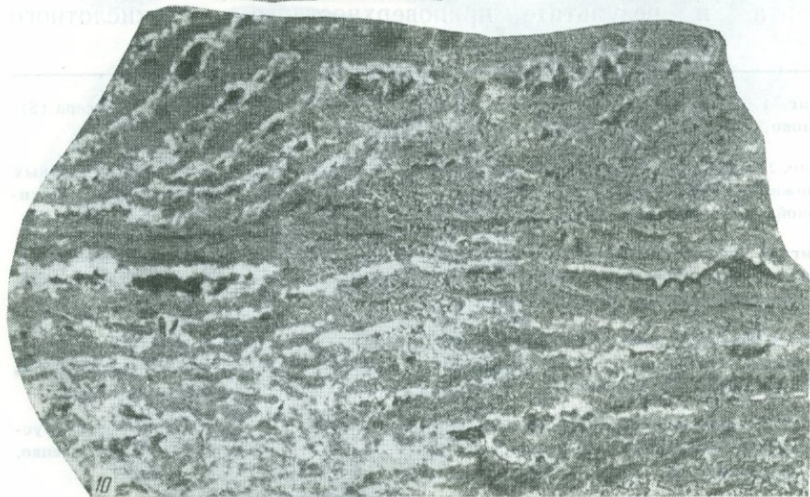
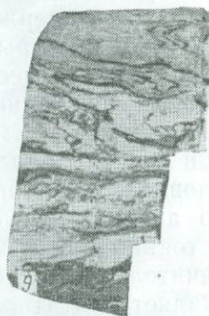
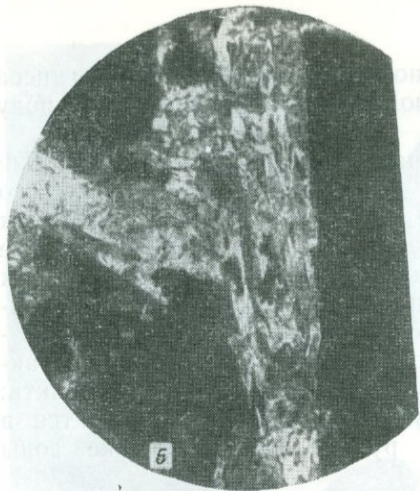
Фиг. 1. Известково-гипсовая неоднородная порода. По гипсу развивается сера (S) Язово, скв. 1, глубина 107,85 м, обр. 46. Пришлифовка. Natur vel.

Фиг. 2. Известковый гипсо-ангидрит с серой. Сера (S) замещает гипс близ известковых прожилков (черное). Язово, скв. 1, обр. 18. из колл. И. И. Алексенко, Л. Д. Архиповой. Пришлифовка. Natur. vel.

Фиг. 3. Замещение серой (S) гипса (Г) в пятнистой гипсовой породе, содержащей глинисто-известковые прожилки, оконтуривающие «пятна» сульфатов. Язово, скв. 1, глубина 104,0 м, обр. 30. Пришлифовка. Natur. vel.

Фиг. 4. Реликты гипса (белое) в метасоматической по сульфату серно-кальцитовой руде. Черное — сера, серое — вторичный кальцит. Немирово, скв. 4-к, глубина 103, 15 м, обр. 69. Увел. 25, без анализ.

Фиг. 5. Самородная сера (черное) с реликтами гипса (белое), образовавшегося по брусковидному ангидриту. Немирово, скв. 1606, обр. 11. из колл. И. И. Алексенко, Л. Д. Архиповой. Увел. 20, без анализ.



выветривания серных руд является процессом, по крайней мере для Прикарпатья, запрещенным, тем более в зоне, где ангидрит неустойчив и превращается в гипс.

3. Совершенно однозначно остаточная природа сульфатов кальция в серных рудах и метасоматическое образование последних по сульфатам устанавливаются по структурным соотношениям минералов в породе. Это достаточно четко проявляется как для гипса (см. фиг. 4 и 5), так и для ангидрита, уже подвергшегося к тому же частичной гидратации (см. фиг. 6).

III. К третьей категории фактов, свидетельствующих о метасоматическом по сульфатам образовании серных месторождений Прикарпатья, мы относим сохранение в рудах, даже при уже завершеном метасоматозе и полном отсутствии в них остаточного гипса и ангидрита, реликтовых структур и текстур исходных сульфатных пород.

1. Прежде всего имеются в виду псевдоморфозы серы по саблевидным кристаллам гипса (фиг. 7). Они аналогичны тем, которые описаны Павловской (Pawlowska, 1962) для Польского Прикарпатья и В. И. Колтуном (1966) для месторождений Советского Прикарпатья.

2. При просмотре коллекции шлифов И. И. Алексенко и Л. Д. Архиповой по скв. 5 Язовского месторождения мы наблюдали в серной руде (обр. 96) участок вторичного разноморфного кальцита с очень четкой реликтовой структурой в нем тонко-спутанно-волокнутого ангидрита, т. е. явные псевдоморфозы вторичного кальцита по волокнутому сульфату. К сожалению, мы не располагаем фотографией этого шлифа. По типу эта структура аналогична структуре реликтовой, метасоматической по сульфатам карбонатной породы из зоны

---

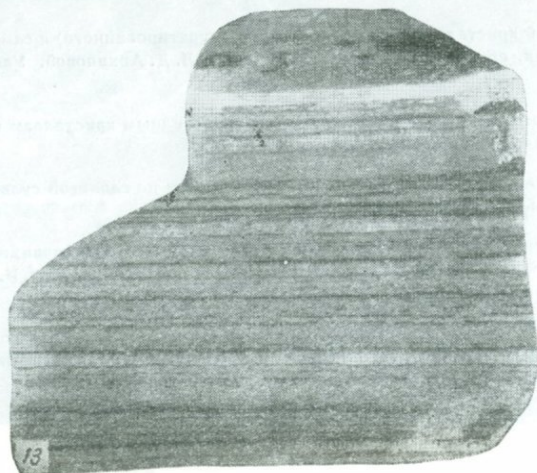
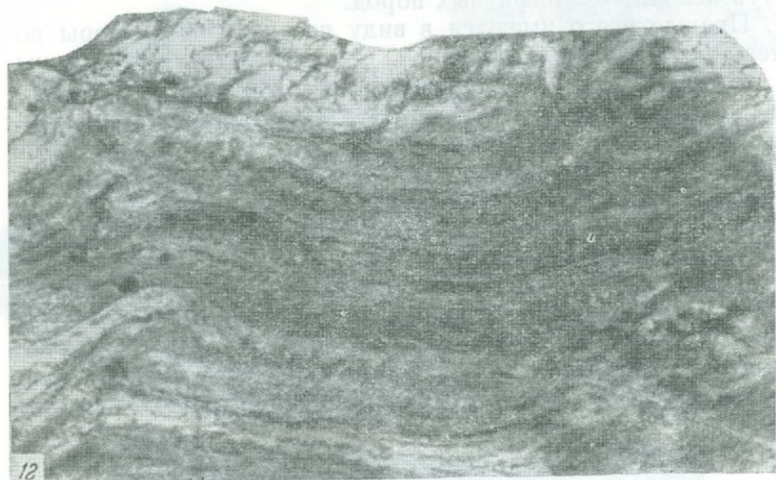
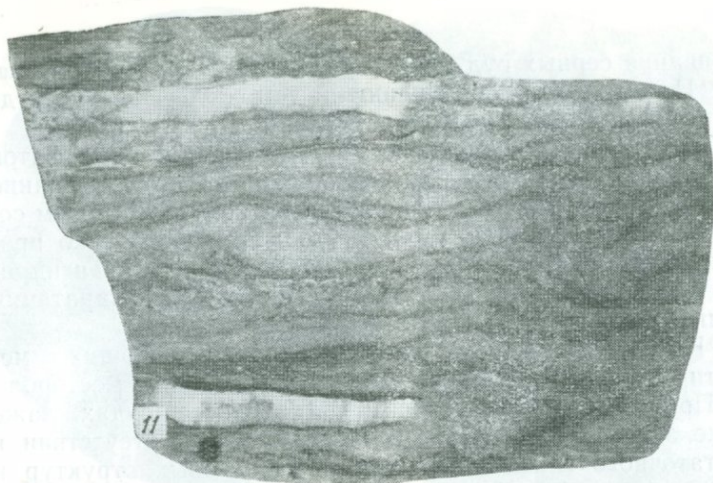
Фиг. 6. Реликтовый кристалл ангидрита (частично гидратированного) в самородной сере. Язово, скв. 17-к, обр. 2 из колл. И. И. Алексенко, Л. Д. Архиповой. Увел. 20, без анализа.

Фиг. 7. Псевдоморфозы восковидной серы (S) по саблевидным кристаллам гипса. Язово, скв. 29, обр. 14. Пришлифовка, натур. вел.

Фиг. 8. Полосчатая серно-кальцитовая руда (метасоматоз по слоистой сульфатной породе). Роздол, карьер, обр. 39. Пришлифовка, натур. вел.

Фиг. 9. Метасоматическая серно-кальцитовая руда с реликтовой линзовидно-слоистой текстурой исходной сульфатной породы. Язово, скв. 5, обр. 89 из колл. И. И. Алексенко, Л. Д. Архиповой. Пришлифовка, натур. вел.

Фиг. 10. Метасоматическая серно-кальцитовая руда с реликтовой псевдо-косослоистой текстурой исходной гипсовой породы. Роздол, карьер, обр. 61. Пришлифовка, натур. вел.



гипергенной десульфатизации и кальцитизации Иркутского амфитеатра (Писарчик, 1963).

3. Несомненным признаком метасоматического по сульфатам образования Прикарпатских месторождений являются также реликтовые текстуры сульфатных пород в рудах.

Как известно, одним из характерных типов руд здесь являются различного рода полосчатые серно-кальцитовые руды (фиг. 8, 9). Они рассматривались как одно из несомненных доказательств сингенетического образования месторождений Прикарпатья. Среди таких полосчатых руд нами обнаружены косослоистые разности (фиг. 10). Естественно, что возникновение косослоистых текстур несовместимо с представлением о седиментационном образовании серы. Мы рассматриваем такие текстуры в серных рудах как реликты текстур псевдосослоистых гипсовых пород. Они возникли в последних в связи с процессом гидратации ангидрита до гипса, сопровождающегося увеличением объема и соответственно деформациями, и сохранились как реликтовые в серной руде при ее метасоматическом по гипсу образовании.

Мы располагаем ограниченным количеством материалов о текстурах исходных гипсо-ангидритов Прикарпатья. Однако можно утверждать, что здесь наряду с пятнистыми текстурами в известково-гипсо-ангидритовых породах достаточно распространены и различного типа полосчатые — слоистые — текстуры. Это видно на фиг. 11—13. Именно за счет такого рода слоистых разновидностей известково-гипсо-ангидритовых пород возникли путем метасоматоза полосчатые серно-кальцитовые руды (см. фиг. 8—10).

В кровле рудных залежей Прикарпатья, а также вне рудных залежей почти повсюду залегает маломощный слой известняка, слабо осерненного или совсем неосерненного. Этот известняк является несомненно первичным. Обычно он полойно кавернозен и кальцитизирован. Эту кавернозность мы рассматриваем как результат выщелачивания сульфатов, присутствовавших первоначально в первичном известняке данного слоя. Это так называемый ратынский известняк. На Подорожном месторождении в скв. 26 он имеет мощность 17 м. Здесь в массе первичных известняков нами наблюдалось не-

---

Фиг. 11. Гипс линзовидно-слоистый с известковым материалом по наслоению (черное). Роздол, южный участок, обр. 1. Пришлифовка, натур. вел.

Фиг. 12. Гипс волнисто-слоистый с известковым материалом по наслоению (черное). Роздол, южный участок, обр. 48. Пришлифовка, натур. вел.

Фиг. 13. Тонко- и микрослоистая известково-гипсовая порода. Черное — известковые прослои. Роздол, южный участок, обр. 53. Пришлифовка, натур. вел.

большое количество вторичного кальцита в виде псевдоморфоз по длиннопризматическим кристаллам ангидрита. Даже эти известняки были первоначально в какой-то мере сульфатноносными. Небольшое количество сульфатов в них обусловило их слабые вторичную кальцитизацию и осернение или его отсутствие.

Таким образом, имеющиеся у нас данные несомненно свидетельствуют о метасоматическом по сульфатам образовании серных залежей Прикарпатских месторождений. Нами полностью отрицается возможность образования серных руд путем метасоматоза по первичным известнякам или при их растворении. Те прожилки, прослои, линзы первичного известняка, которые нередко встречаются в серных рудах, присутствовали и первоначально в гипсо-ангидритовом горизонте и перешли в серные руды без изменений в виде «нерастворимого остатка» при метасоматическом замещении сульфата серой и вторичным кальцитом.

Надо сказать, что возможность растворения карбоната кальция в процессе серообразования исключена и по особенностям гидрохимической обстановки, при которой происходит серообразование. В нижних частях зоны гипергенеза в условиях господства сульфатных вод может происходить растворение сульфатов кальция и сульфатредукция, а растворение карбонатов кальция запрещено, так как растворы здесь насыщены относительно  $\text{CaCO}_3$  и последний может лишь выпасть в виде вторичного кальцита, но не растворяться. Это установлено литологическими исследованиями Я. К. Писарчик (1963, 1968) для зоны гипергенеза (своеобразного кальцитового кепрока) на Сибирской платформе и подтверждено Г. А. Белелицкой (1968<sub>1</sub>) расчетами ионносолевых равновесий для Гаурдакского серного месторождения.

В свете изложенного должен быть пересмотрен материал по всему Прикарпатья. Несомненно, что наряду с другими критериями, благоприятными для серообразования, ведущую роль имела степень первоначальной сульфатноносности исходных отложений, т. е. литолого-фациальный критерий.

Нам представляется, что как гипсо-ангидритовый (крещатинский по И. И. Алексенко, 1967) горизонт, так и ратынские известняки не были горизонтами, четко выдержанными по мощности. При этом под ратынскими известняками мы, естественно, понимаем не само рудное тело, а лишь первичные известняки, обычно залегающие в его кровле. В одних участках Прикарпатья в крещатинское и ратынское время преобладало устойчивое сульфатонакопление и возник достаточно мощный ангидритовый «горизонт», лишь у кровли, и то не везде сменяющийся маломощным ратынским извест-

няком. В других участках во все это время карбонатонакопление играло большую роль или превалировало над сульфатонакоплением и возникли известняковые отложения, в той или иной мере сульфатонесные.

Благоприятными для серообразования и возникновения мощных рудных залежей являлись лишь районы, где при седиментации отложились преимущественно сульфатные образования. В участках же, где при седиментации преобладало отложение известковых осадков, богатых серных руд и крупных серных залежей в процессе гипергенеза образоваться не могло в силу слабой первоначальной сульфатонесности исходных отложений.

Мы полагаем, что именно такие карбонатные породы, состоящие из первичного седиментационного кальцита и содержащие переменное количество вторичного гипергенного (метасоматического по сульфатам) кальцита, дают значения  $\delta C^{13}$  в пределах от  $-5$  до  $-35\%$  (Сребродольский и Мамчур, 1966), т. е. «промежуточные» между значениями  $\delta C^{13}$  первичных известняков (от  $+5$  до  $-5\%$ ) и вторичного кальцита серных руд ( $\delta C^{13}$  от  $-35$  до  $-70\%$ ).

Для того, чтобы учитывать все изложенное, необходимо ввести соответствующие коррективы в уже составленные литолого-фациальные карты времени накопления тортонских отложений. Только таким путем может быть в полной мере использован литологический критерий, недостаточно учтывавшийся, как нам представляется, при проведении прогнозных, поисковых и разведочных работ на серу в Прикарпатье.

В заключение следует сказать о необходимости проведения в Прикарпатье специальных работ по выявлению связи процессов серообразования с геоморфологическими и палеогеоморфологическими особенностями района. Как известно, А. И. Отрешко (1960, 1966) была высказана мысль о связи процесса формирования серных месторождений Поволжья с неогеновыми размывами исходных сульфатно-карбонатных комплексов. Она была затем развита и конкретизирована для Гаурдак-Кугитангского района Г. А. Беленицкой (1968<sub>2</sub>).

В литературе обычно отмечается географическая приуроченность серных месторождений Прикарпатья к бассейнам Днестра, Прута, Вислы и Сана. Долины этих рек находятся в основном в тектонической зоне сопряжения краевой части Русской платформы с внешней зоной Предкарпатского прогиба. С этой тектонической зоной и связывается формирование месторождений (Алексенко, 1967 и др.). Нам представляется, что приуроченность месторождений серы в Прикарпатье главным образом к бортовым частям долин перечисленных рек и их притоков является не только географической

(отражающей структурно-тектонический фактор), но и генетической. Мы полагаем, что формирование серных месторождений Прикарпатья, протекавшее в стадию гипергенного преобразования сульфатоносных пород тортона, вероятно, связано и обусловлено, так же как и развитие любых гипергенных процессов (Писарчик, 1963, 1968), с началом и развитием дренажа соответствующих сульфатных толщ. Таким образом, история развития гидрографической сети и древнего карста в Прикарпатье, а также неотектонические движения, обусловившие ход такого дренажа, наряду с другими частично уже упоминавшимися факторами, должны были иметь весьма важное значение в развитии процессов гипергенеза и, в частности, серообразования.

## ЛИТЕРАТУРА

- Алексенко И. И. Происхождение месторождений серы Предкарпатского бассейна.— Резюме сообщений VI съезда Карпато-Балканской геологической ассоциации. Варшава, 1963.
- Алексенко И. И. Сера Предкарпатья. Изд-во «Недра», 1967.
- Беленицкая Г. А. 1. Современные гидрогеохимические процессы на Гаурдакском серном месторождении.— Докл. АН СССР, серия геол., 1968, 183, № 6.
- Беленицкая Г. А. 2. Древние погребенные долины Средней Азии и связь с ними процессов серообразования.— Материалы рабоч. совещ. по прогнозу месторожд. самородной серы в осадочных образованиях (1966 г.) (Труды Геол. ин-та. г. Казани, 1968, вып. 22.
- Бобровник Д. П. О надгипсовом (ратыньском) известняке юго-западной окраины Русской платформы.— В кн. «Геология и геохимия серных месторождений Предкарпатья». Киев, 1966.
- Виноградов А. П., Гриненко В. А., Устинов В. И. Происхождение Прикарпатских серных месторождений по изотопному составу  $S^{32}/S^{34}$  и  $C^{12}/C^{13}$ .— Геохимия, 1961, № 10.
- Даценко Н. М. Вещественный состав и условия образования продуктов окисления серных руд Роздольского месторождения.— Мин. сб. Львовск. ун-та, 1963, № 19.
- Иванов М. В. Роль сульфатредуцирующих бактерий в образовании сероводорода в подземных водах верхнетортонских отложений.— Мин. сб. Львовск. ун-та, 1959, № 13.
- Иванов М. В. Роль микробиологических процессов в генезисе месторождений самородной серы. Изд-во «Наука», 1964.
- Колтун В. И. О генезисе серных месторождений Предкарпатья по литологическим данным.— В кн. «Геология и геохимия серных месторождений Предкарпатья». Киев, 1966.
- Мерлич Б. В., Даценко Н. М. О характере процессов экзогенного разрушения серных руд Роздольского месторождения.— Изв. ВУЗов. Геология и разведка, 1963, № 10.
- Отрешко А. И. Палеогеографический критерий поисков осадочных месторождений самородной серы и возможности его использования.— Труды Гос. ин-та горнохим. сырья, 1960, вып. 6.
- Отрешко А. И. Принципы и методы прогнозов месторождений самородной серы среди осадочных образований.— Сов. геология, 1966, № 6.
- Писарчик Я. К. Гипсы и ангидриты.— В кн. «Справочное руководство по петрографии осадочных пород». Гостоптехиздат, 1958.

- Писарчик Я. К.* Литология и фации ниже- и среднекембрийских отложений Иркутского амфитеатра.— Труды ВСЕГЕИ, новая серия, 1963, 89.
- Писарчик Я. К.* О гипергенных процессах в кембрийских сульфато-карбонатных комплексах Восточной Сибири (в связи с оценкой ее сероносности).— Материалы рабоч. совещ. по прогнозу месторожд. самородной серы (1966 г.) Труды Геол. ин-та, Казань, 1968, вып. 22.
- Рубанов И. В., Мирахмедов М., Шарипова А.* Ангидрит в современных солевых отложениях Сарыкамышских озер.— Докл. АН СССР, 1964, 158, № 3.
- Соколов А. С.* Геологические закономерности строения и размещения месторождений самородной серы.— Труды Гос. ин-та горнохим. сырья, 1959, вып. 5.
- Соколов А. С.* О генезисе месторождений самородной серы.— Литол. и полезн. ископ., 1965, № 2.
- Сребродольский Б. И., Мамчур Г. П.* К геохимии изотопов углерода в карбонатных породах серных месторождений Предкарпатья.— Материалы научн. конфер. выпускников геол. фак-та Львовск. ун-та (1945—1965). Изд-во Львовск. ун-та, 1966.
- Сребродольский Б. И.* О соотношении гипса и серы в миоценовых сульфатных отложениях Приднестровья.— Изв. АН СССР, серия геол., 1967, № 12.
- Трухачева А. Т.* К литологии серных руд Роздольского месторождения.— Труды Гос. ин-та горнохим. сырья, 1955, вып. 2.
- Юшкин Н. П.* Генетическая классификация месторождений самородной серы.— Изв. АН СССР, серия геол., 1966, № 2.
- Юшкин Н. П.* Минералогия и парагенезис самородной серы в экзогенных месторождениях. Изд-во «Наука», 1968.
- Pawlowska K.* O gipsach, siarce rodzimej i pogipsowych skalach Swietokrzyskiego miocenu. Ksiska pamiatkowa prof. V. Samsonowicza. Warszawa, 1962.

## БАРИТ В СЕРНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЯХ КЕРЧЕНСКОГО ПОЛУОСТРОВА

*С. К. Кропачева*

В последние годы в связи с геологоразведочными и гидрогеологическими работами в Крыму, выявлено несколько серопроявлений на Керченском полуострове, приуроченных к тому же стратиграфическому горизонту, что и известное месторождение серы Чекур-Кояш.

Чекур-Кояш располагается на черноморском побережье Керченского полуострова вблизи г. Опук. Сероносные породы приурочены к лагунным гипсоносным отложениям чокракского возраста. Наряду с глинистыми серными рудами на месторождении достаточно широко развиты хемогенные сероносные известняки. Среднее содержание серы составляет 20,9% (Луцицкий, Мокринский, 1925). Серопроявление вблизи соленого Чокракского озера на берегу Азовского моря связано с известняками того же чокракского горизонта. Первые на-

ходки серы в районе озера были сделаны еще в двадцатые годы. Буровые работы на воду вскрыли на глубинах от 20 до 70 м два маломощных осерненных карбонатных горизонта, заключенных в толщах чокракских глин. Минерализованные воды, промывающие сероносные известняки, обладают высоким содержанием сероводорода. Подробные описания этих находок отсутствуют.

При изучении минералогии керченских сероносных отложений нами были получены интересные данные.

Помимо давно известных минералов — кальцита, целестина, халцедона, пирита, битумов и самородной серы, в образцах карбонатных серных руд Чекур-Кояша нами был установлен и выделен также и барит. До сих пор этот минерал для Чекур-Кояша описан не был. Бариты Чекур-Кояша кристаллизуются в форме водяно-прозрачных, довольно крупных (до 5 мм) кристаллов, очень похожих на целестин. Показатели преломления барита:  $N_g = 1,648 \pm 0,002$ ;  $N_m = 1,637 \pm 0,002$ ;  $N_p = 1,636 \pm 0,002$ . Рентгеновский анализ, выполненный старшим инженером Р. Г. Сизовой в рентгеноструктурной лаборатории Симферопольского института минеральных ресурсов, подтвердил наши определения. К сожалению, малые количества материала не позволили произвести химический анализ баритов Чекур-Кояша. Под микроскопом видно, что барит часто находится в сростках с кварцином и халцедоном. Иногда бариты окрашены в желтые и коричневые тона за счет примеси битумов. Некоторые кристаллы имеют непрозрачные мутно-белые участки за счет изотропных, темных под микроскопом, возможно газово-жидких, включений, которые обнаружены и в целестинах, выделенных нами из Чекур-Кояшских серных руд.

Нами был исследован также сероносный известняк чокракского возраста, вскрытый разведочной скв. 1057 в 1966 г. вблизи Чокракского соленого озера. Это плотный, темно-серый массивный известняк, местами имеющий мелкие поры, образовавшиеся за счет растворения карбоната грунтовыми водами, приуроченными к известняковым прослойкам в чокракских отложениях, представленных в основном сильно пиритизированными глинами. В шлифах известняк имеет пелитоморфную структуру; местами он перекристаллизован. В пустотах известняка обнаружены хорошо ограненные кристаллы самородной серы, находящиеся там совместно с вторичными кальцитом и баритом. Барит здесь образует водяно-прозрачные, тонкие пластинчатые сростки; отдельные пластиночки его не превышают 0,01 мм в поперечнике. Кроме того, в шлифах видны радиальнолучистые сростания игольчатых кристалликов барита. Некоторые участки известняка переполнены спикулами губок и фораминиферами. Так как

такие скопления фаунистических остатков обнаруживаются только локально, создается впечатление спорадического заноса фауны донными течениями и массовой гибели этой фауны в местах седиментации сероносных известняков. На вероятность такого объяснения указывают обнаруживаемые в шлифах редкие включения гипса в пелитоморфном известняке. Возможно, эти участки бассейна обладали повышенной соленостью. Наряду с кристаллической серой, выполняющей пустотки, имеется и скрытокристаллическая сера, образующая сростания с известняком. Часто сера темного цвета за счет битумов. В сере обнаружены включения кварца и халцедона.

Известняк местами пропитан гидроокислами. В нерастворимом остатке определены аутигенные минералы: халцедон, кварц, кварцин, самородная сера и барит. Кроме того, выделены мелкие крестообразные сростки кристаллов бледно-желтого минерала. Оптические свойства: двусный положительный;  $N_g = 1,503$ ,  $N_p = 1,496$ . В соляной кислоте нерастворим. Этот минерал относится, по-видимому, к группе цеолитов, некоторые из которых могут быть устойчивыми в соляной кислоте (Богданова, Белицкий, 1968). Надо отметить чрезвычайную бедность сероносного известняка терригенными минералами, а также аутигенными сульфидами железа. Это особенно заметно при сопоставлении с неосерненным известняком из чокракских глин той же скважины. Неосерненный известняк, так же как и чокракские глины, переполнен пиритом, выявленным в нерастворимом остатке.

Нам кажется, что барий не является мигрантом из других осадочных отложений, а представляет собой элемент, парагенный сере в миоценовых серных месторождениях Средиземноморья, что подтверждается присутствием барита также в продуктивной толще Предкарпатских серных месторождений.

Парагенезис самородной серы и барита отражает, по-видимому, специфику их совместной миграции при вторичном переотложении на месторождениях. Этот вопрос требует дальнейших исследований. Возможно, барий будет являться элементом-индикатором на самородную серу в месторождениях Средиземноморья.

Необходимо также отметить сходство минерального состава чокракских сероносных пород с минеральным составом пород Чекур-Кояшского серного месторождения, а также на сходство минеральных составов пород того и другого с минералами, парагенными сере в Предкарпатских серных месторождениях (Бобровник, Сребродольский, 1965). Все это позволяет предполагать одинаковые условия формирования сероносных карбонатов Чекур-Кояша и Чокракского серопроявления. Новые находки сероносных известняков, распо-

лагающиеся в полосе, вытянутой в субмеридиональном направлении (Соболевский, 1968), позволяют сделать вывод о возможной связи всех этих проявлений с зоной тектонических нарушений. Так как Чекур-Кояш является крайней южной точкой этой зоны, а Чокракское серопроявление крайней северной, то между ними можно предполагать наличие подобных им сероносных структур. Комплекс минералов Чекур-Кояша и Чокракского серопроявления, а также связь сероносных отложений с сульфатными эвапоритовыми породами и нефтепроявлениями позволяют сероносные породы Керченского полуострова отнести к типу тех же осадочных месторождений, какими являются предкарпатские серные месторождения, размещающиеся также в породах тортона.

## ЛИТЕРАТУРА

- Богданова В. И., Белицкий Н. А.* Устойчивость природных цеолитов в соляной кислоте.— Геол. и геофиз., 1968, № 4.
- Бобровник Д. П., Сребродольский Б. И.* Распределение барита и целестина в серных рудах Предкарпатья.— Литол. и полезн. ископ., 1965, № 5.
- Лучицкий В. И., Мокринский В. В.* Месторождение серы на Керченском полуострове.— Записки Крымск. об-ва естествоисп., т. 8. Крымгосиздат, 1926.
- Соболевский И. В.* Новые находки самородной серы на Керченском полуострове.— В кн. «Тезисы докладов IV научно-технической конференции по изучению полезных ископаемых отложений комплекса Юга Украины». Киев, 1968.

## СЕРОПРОЯВЛЕНИЯ ДНЕПРОВСКО-ДОНЕЦКОЙ ВПАДИНЫ И НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ГЕОХИМИИ КЕПРОКОВ

*Ю. И. Ветров, В. М. Строев*

Наличие большого количества серопроявлений на соляных куполах Днепровско-Донецкой впадины позволило нам еще в 1963 г. отнести ее к числу регионов, перспективных для поисков месторождений самородной серы.

В пределах впадины известно более 100 соляных куполов, которые, по М. В. Чирвинской (1965), с нашими добавлениями, подразделяются так:

- а) по времени заложения — предкарбоновые, предверхнепермские и предпалеоген-антропогеновые;
- б) по возрасту перекрывающих отложений — подкарбоновые, подверхнепермские, подпалеоген-неогеновые и подчетвертичные;

в) по характеру развития — развивавшиеся по открытому, частично открытому и закрытому циклам;

г) по активности роста — активные, пассивные и деградирующие.

В соответствии с этой классификацией каждой группе куполов соответствует характерный для нее кепрок.

Соляные купола Днепровско-Донецкой впадины являются производными от девонских соленосных отложений. Кепрок образуется в результате растворения и выноса в первую очередь галита, вместе с ним сульфатов, а затем карбонатов. Следовательно, чем большее количество времени соляное тело будет находиться в зоне активного водообмена, тем большее количество сульфатов и карбонатов будет вынесено наряду с полным выносом галита, и кепрок будет обогащаться глиной, становиться глинистым. Таким образом, состав кепрока зависит в первую очередь от состава соляной толщи и времени нахождения ее в зоне активного водообмена.

Строение кепрока в свою очередь наследует строение толщи каменной соли. Нами установлено, что внутреннее строение соляной толщи верхней части купола типа Роменского представляет собой брахиантиклиналь, сильно осложненную дизъюнктивными и пликативными нарушениями. При этом, чем древнее купол, тем больше площадь его выхода под перекрывающие его отложения и тем меньше на его внутреннем строении сказалась текучесть каменной соли. Чем моложе образование купола, тем большую мощность осадочных отложений ему приходилось протыкать по пути роста и тем самым внутреннее строение его осложнялось, постепенно приближаясь к диапиру.

Таким образом, наследуя первоначальное строение соленосной толщи, кепрок более древних куполов имеет более четко выраженную горизонтальную зональность. При образовании кепрока на куполах, где несолевые породы в процессе роста были интенсивно перемяты и разорваны, ориентировка обломков обусловлена в основном за счет бокового давления, отчего они, как и минералы в милоните, приобрели вертикальную ориентировку.

В процессе растворения и выноса галита вместе с ним растворяется и большая часть сульфатов. После полного выноса галита и частичного выноса сульфатов растворение и вынос из образовавшегося кепрока продолжается в соответствии с растворимостью, т. е. более интенсивно выносятся сульфаты и в меньшей степени карбонаты. Однако наряду с выносом сульфатов и карбонатов в кепрок поступают углерод, сероводород и, очевидно, сульфаты из нефтяных и газовых месторождений, а возможно и из разломов, захватывающих более глубокие части Земли.

Наиболее детальным исследованиям подвергся кепрок Роменского купола. Этот купол, по данным А. А. Мартынова, расположен в северной зоне краевых дислокаций. Формирование купола началось в предкаменноугольное время. Развивался он как активный (скорость роста опережала скорость осадконакопления) преимущественно по открытому циклу.

В сводовой части кепрок залегает непосредственно под четвертичными или неоген-четвертичными образованиями, а на крыльях — под палеоген-неогеновым осадочным комплексом.

Кепрок Роменского купола без учета привнесенного материала должен по составу соответствовать нерастворимой части соляной толщи.

Состав соляной толщи по данным описания многочисленных скважин (в %): соль 88,7, в том числе нерастворенный остаток 8,7, известняки 4,2, гипсо-ангидриты 0,6, глинистые породы 6,1, прочие породы 0,4.

В пересчете на бессолевой состав (в %): известняки 21,1, гипсо-ангидриты 3, глинистые породы 30,5, нерастворимый остаток 43,5, прочие породы 2.

Сопоставление составов соляной толщи и кепрока Роменского купола  
(в вес. %)

Порода	Соляная толща в пересчете на бессо- левой состав	Кеп- рок	Порода	Соляная толща в пересчете на бессо- левой состав	Кеп- рок
Визуальные определения (по данным описания скважин)			По данным химических анализов		
Известняки и до- ломиты	37,8	4,9	Карбонаты	45	14
Гипсо-ангидрит	4,7	19,8	Сульфаты	9	25
Глинистые породы	54,2	56,6	Алюмосиликаты	42	46

По данным химических анализов нерастворимая часть более чем на половину состоит из карбонатов и сульфатов, в числе которых гипсо-ангидрит составляет около 14%. Остальная часть представлена алюмосиликатами (см. таблицу).

Из сопоставления материалов таблицы следует, что, если количество глинистого вещества в соли и кепроке остается практически одинаковым, то в кепроке резко возрастает количество сульфатов и уменьшается количество карбонатов; если уменьшение карбонатов может быть объяснено их вы-

носом, то увеличение количества сульфатов объясняется приносом их извне. Поскольку поступающие в настоящее время в кепрок подземные воды имеют гидрокарбонатный состав и в течение всей истории формирования купола состав их вряд ли резко менялся, за исключением периодов выхода купола в ложе морских бассейнов, которые, очевидно, имели нормальную соленость (осадки представлены мелом, известняками, глинистыми сланцами), сульфаты привнесены, вероятно, из более глубоких зон земной коры. Данные изотопных анализов серы сульфатов показывают, что сульфаты кепрока Роменского купола обогащены тяжелым изотопом ( $\delta S^{34} = 25-39\text{‰}$ ), в то время как в сульфатах солей  $\delta S^{34}$  составляет  $21,2-24\text{‰}$ , т. е. если допустить, что это одни и те же сульфаты, то сульфаты кепрока следует рассматривать как остаточные утяжеленные сульфаты; однако утяжеление сульфатов может произойти также и за счет поступления из недр более тяжелых сульфатов.

Из многочисленных соляных куполов Днепровско-Донецкой впадины самородная сера установлена на 12. Указанные серопроявления приурочены к соляной толще, кепроку и осадкам, выполняющим деградационную впадину. Серопроявления, установленные в соляной толще, наиболее многочисленные, хотя вряд ли эти скопления самородной серы могут достигать размеров, имеющих промышленное значение. Самородная сера здесь обычно встречается в виде отдельных зерен («оплавленных» кристаллов) или небольших их скоплений, приуроченных к контактам соли с включениями глинисто-карбонатного или сульфатного состава. Местами скопления серы отмечаются в вертикально ориентированных маломощных зонах перекристаллизованной чистой каменной соли. В этом случае зерна серы вытягиваются в виде цепочек, ориентированных согласно направлению отмеченных зон. Сера в соли имеет характерный яркий лимонно-желтый цвет, размер зерен  $0,5-1,5$  мм. Интересно отметить, что проявления самородной серы в соли обязательно сопровождают проявления серы в кепроке; причем сера в соли встречается в очень широком диапазоне глубин — от 200 до 1400 м.

Наибольший интерес представляют серопроявления в кепроках, приуроченные к средней или нижней их части. Верхняя часть кепрока, представленная преимущественно глинистыми разностями и диабазами, редко содержит значительные скопления самородной серы. Средняя и нижняя части кепрока, а также боковая брекчия соляного купола представлены глинистой брекчией с различным, местами преобладающим содержанием карбонатов и сульфатов (как первичных, так и вторичных). Скопления самородной серы отмечаются в различных литологических разностях, не отдавая

ни одной из них предпочтения. В зависимости от вмещающих пород несколько изменяется лишь морфология самородной серы. Так, если в кепроках мы отмечаем, как правило, наличие кристаллической, скрытокристаллической и порошкообразной серы, то кристаллическая и реже скрытокристаллическая сера тяготеет к кавернозным карбонатам, где она выполняет каверны и трещины. Цвет серы в данном случае лимонно-желтый или зеленовато-желтый; размер моноклинных кристаллов достигает 1,5 см, ромбических — до 2—3 мм. Неправильной формы прожилковидные включения скрытокристаллической серы часто отмечаются в гипсах и гипсо-ангидридах. Цвет серы лимонно-желтый, серовато-желтый с тусклым блеском. Порошкообразная сера приурочена преимущественно к глинистым породам, где она образует овальные, реже неправильные включения размером до 5—8 см, а также примазки по трещинам.

В деградационных впадинах (над соляными куполами) самородная сера встречена в толще палеоген-неогеновых образований. На Ново-Дмитриевском куполе эта толща представлена буроугольной пачкой, к центральной части которой приурочен пласт сульфатно-карбонатно-глинистых пород с включениями кристаллической, скрытокристаллической и порошкообразной серы. Включения серы имеют неправильную, иногда округлую форму размером до 15 см; часто сера рассеяна по породе в виде мелкой неравномерной вкрапленности. Цвет серы бледно-желтый. Отмечаются прожилковые выделения кристаллической серы коричнево-желтого цвета. Постоянным спутником самородной серы во всех типах проявлений является пирит, образующий неравномерную сыпь кристаллов размером 1—20 мм по всем толщам осерненных и неосерненных горизонтов.

В заключение следует отметить, что серопроявления в кепроках и деградационных воронках отмечаются на довольно больших площадях и характеризуются сравнительно высокими содержаниями самородной серы, достигающими 16,3%, что, безусловно, ставит Днепровско-Донецкую впадину в ряд высокоперспективных на самородную серу регионов.

## ЛИТЕРАТУРА

Чирвинская М. В. Основные принципы классификации локальных структур Днепровско-Донецкой впадины (авлакогена).— В кн. «Геология и геохимия нефтяных и газовых месторождений», вып. 2. Киев, 1965.

Выявленные на территории Дагестанской АССР месторождения самородной серы и серопроявления относятся к трем фациально-генетическим типам:

1. Месторождения и проявления серы в сульфатно-карбонатных породах — Кхиутское, Гимрынское, Могохское, Балаханинское, Гоцатлинское, Гергебильское, Бахтурское, Хадумское.

2. Серопроявления в зоне окисления пиритсодержащих песчаников — Парсакбакское, Унцукульское, Восточно-Сулакское.

3. Серопроявления на выходах сероводородных струй — Гиик-Салганское.

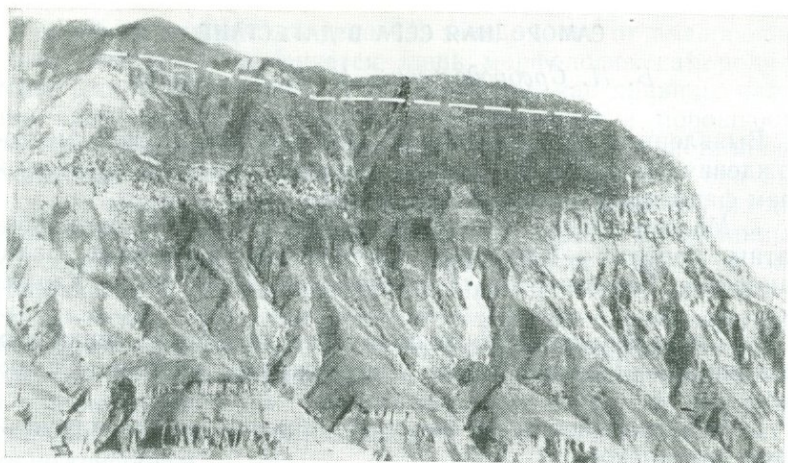
### Месторождения в сульфатно-карбонатных породах

Кхиутское месторождение. Это одно из наиболее крупных и разведанных месторождений серы в Дагестане. Оно расположено на южном склоне хребта Сала-Тау на высоте 1680 м. Юго-западная часть хребта круто обрывается в верховьях балки Бергучи-Кал. На ее крутом склоне здесь обнажаются породы сероносного горизонта (фиг. 1).

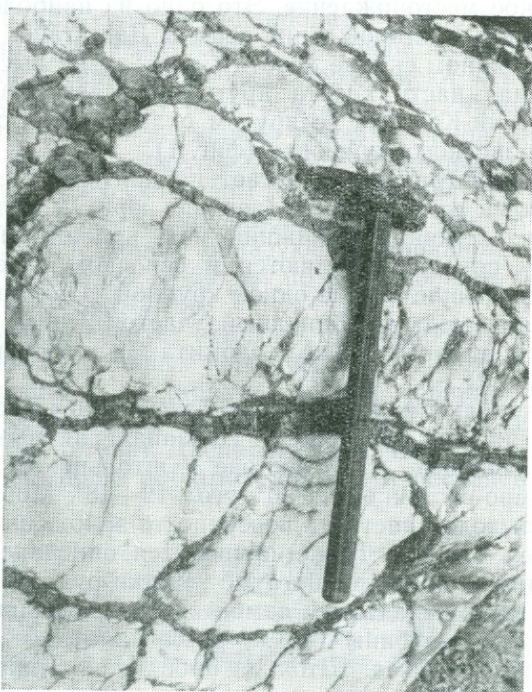
Сероносный горизонт залегает на контакте между гипсодоломитовыми отложениями (верхняя юра) и доломитизированными известняками (нижний мел, валанжин). Вещающими серу породами являются в основном известковистые глины, залегающие в виде одной крупной (Центральный участок) и двух мелких (Западный участок) линз. Реже сера встречается в известняках, доломитах и массивно-сетчатых гипсах (фиг. 2).

На Центральном участке сероносный пласт прослеживается на протяжении 750—800 м. На западе он выклинивается у Главного сброса, а на востоке у штольни № 1. Падение пласта северо-восточное на 50°, угол 12—18°. Мощность 0,5—3,5 м. На выходе пласта на поверхность заложены 12 наклонных штолен (шахт). Ниже приводится описание трех штолен, вскрывших наиболее богатые участки рудного тела.

Штольня 8 задана у самой западной границы участка и пройдена до глубины 140 м; рассечка от нее доходит до зоны Главного сброса. Штольня пройдена в глине; на более глубоких горизонтах она встречает также и мелкозернистые сахаровидные гипсы. Содержание серы в выработке колеблется от 13,68 до 36,00%, среднее по семи пробам — 17,46%.



Фиг. 1. Общий вид Кхиутского серного месторождения (обрывы над ущельем Бергучи-Кал). Горизонтальный пласт в верхней части обрыва — выходы сероносных известковистых глин



Фиг. 2. Массивно-сетчатая текстура гипсов (белое) Кхиутского месторождения Черное—глинисто-карбонатные породы

По направлению к сбросу оруденение беднеет. Наиболее богатый серой участок (целик) удален на 140 м от устья штольни; он представлен тонким чередованием осерненной глины и вторичного гипса. В более глубоких горизонтах отмечены почти безрудные участки. Они приурочены к трещиноватым зонам пласта в местах его наибольшего прогиба. Эти зоны, как правило, сильно обводнены и интенсивно окрашены бурыми окислами железа.

Штольня 1а (10) находится в самой восточной части месторождения. В шести пробах, отобранных со стенок штольни, серусодержание колеблется от 6,33 до 33,16%, составляя в среднем 18,75%. Средняя мощность сероносного пласта 1,5 м. Здесь же отмечены почти безрудные участки, расположенные, как и в предыдущей штольне, в местах наибольшего тектонического нарушения пласта.

Штольня 3 заложена несколько восточнее средней части рудного пласта. Она проходит по пласту известковистой глины и пройдена по его падению (15—18°) на глубину 195 м. Пласт невыдержанный по мощности с неравномерным содержанием серы. На расстоянии 22 м от устья штольни мощность его равна 1 м, а содержание серы — 3,06%. В промежутке 22—69 м мощность пласта измеряется первыми десятками сантиметров, а содержание серы — десятками и сотыми долями процента. В интервале 69—100 м средняя мощность осерненной глины 0,95 м с содержанием в ней серы — 3,88%. На глубине 100—174 м мощность пласта становится более постоянной (1,66 м); среднее содержание увеличивается до 10,69%.

Наиболее богата серой центральная часть месторождения. Она вскрыта штольнями 5—8 и в значительной степени выработана. Так, в штольне 5 (штольня Шамяля) в нескольких метрах от устья мощность рудного пласта достигает 2,5 м при содержании в нем серы до 70,0%.

На Западном участке месторождения оруденение прослеживается на протяжении 1,2 км, но сероносный пласт представлен отдельными линзами мощностью от 0,1 до 1,0 м. Вмещают серу глины с линзами мелкозернистого гипса. Мощность рудоносного пласта 0,9 м, среднее содержание 22,0%.

Основной вмещающей серу породой на месторождении является известковистая глина. В центре залежи она зеленовато-серая до темно-серой, в краевых частях содержит заметную примесь песчаного материала. На Восточном участке отмечены руды, сложенные синевато-серой глиной. В глине кристаллически зернистая сера образует отдельные прослойки, линзочки и гнезда величиною от долей миллиметра и более. В приконтактных участках сера проникает в окружающие породы: гипсы и доломитизированные известняки.

По литологическому составу выделяются следующие типы руд: глинистые, глинисто-гипсовые, целестино-карбонатные, гипсо-карбонатные.

*Глинистые руды* преобладают. Вмещающая серу глина то довольно мягкая и жирная, легко распускающаяся в воде, то очень плотная, сцементированная карбонатным материалом. Сера исключительно кристаллически зернистая. Она образует плоские ветвящиеся прожилки мощностью до 6 см. Наиболее богатые участки состоят из тонких прослоек серы с такими же по ширине (0,2—0,5 см) прослойками глинистого материала. Иногда сера в глине образует спорадическую вкрапленность, контуры вкрапленников расплывчатые с постепенными переходами во вмещающую глину. Тонковкрапленные руды распространены в верхних горизонтах месторождения, в местах наибольшей мощности рудного пласта. В рудах присутствует мелковкрапленный кальцит, гипс, доломит, пирит.

*Глинисто-гипсовые руды* характерны для глубоких горизонтов месторождения. В них наряду с глиной осернен и белый мелкозернистый гипс. Сера в нем образует тонкие прослойки мощностью до 2 мм. Более крупные скопления серы сопровождаются выделением шпатового гипса. Все другие формы осернения в глинах и минеральный состав здесь аналогичны таковым же в первом типе руд.

*Целестино-карбонатные руды* редки. Они состоят из молочно-белого и голубоватого целестина, зерен доломита, серы и кальцита. (Минимальный размер зерен 0,006 мм). Местами обнаруживаются постепенные переходы к зернам величиной 0,5 мм. Преобладают выделения размером 0,05—0,1 мм. Так как эти руды лишены заметной примеси глинистого вещества, то содержание серы в них бывает очень высоким.

*Гипсо-карбонатные руды* распространены на выходах сероносного пласта на поверхность и в трещиноватых дислоцированных участках. В состав руд входят кристаллический кальцит, мелкозернистый и шпатовый гипс, обохренное глинистое вещество, брекчированный доломит, кристаллически зернистая сера, пирит, гидроокислы железа. Повсеместно на поверхностных выходах залежи встречаются порошковатые и шестоватые выделения семиводного сульфата магния — эпсомита — и продукта его дегидратации — гексагидрита. Местами осерненные породы в результате выветривания превращены в опоковидную породу, на 80—90% состоящую из кремнезема.

Химический состав первых трех типов руд Кхиутского месторождения приведен в табл. 1.

Содержание серы в восьми пробах из штолен 3 и 7 ха-

## Химический состав серных руд Кхиутского месторождения

Тип руды	Место взятия	SO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	S	П.п.п.
1	Штольня 7	12,69	1,52	4,76	0,13	28,03	3,66	1,62	22,07	24,64
1	Скв. 1	19,20	2,54	5,84	0,75	21,82	4,19	8,88	22,12	15,1
2	Штольня 8	13,76	0,29	1,52		21,82	5,21	He	обн.	36,00
3	» 3	7,99	2,55	1,14	0,16	26,15	10,35	9,98	5,40	31,2
3	» 7	2,96	0,33	0,89	0,04	13,95	7,16	12,04	13,00	48,20

рактируется соответственно цифрами (вес. %): 40,2, 19,5, 51,6, 42,8 и 5,6, 10,5, 8,5, 29,2.

*Гимрынское месторождение* расположено в 8 км на юго-восток от с. Гимры на высоте 1755 м; относительная высота над уровнем р. Аварское Койсу 1530 м.

Самородная сера приурочена к верхней гипсоносной толще волжского яруса верхней юры. Поисковыми работами, проведенными И. Н. Кухтиным в 1932 г. и А. Д. Ишковым в 1934 г., на месторождении установлено несколько сероносных горизонтов. Эти горизонты были объединены А. Д. Ишковым в две зоны: верхнюю, мощностью 8,38 м, прослеживающуюся всего лишь на 12 м, и нижнюю, мощностью 12 м, протяженностью до 200 м.

Верхняя зона расположена в западной части главного веера Цумадинского ущелья на 70 м ниже гребневой линии. Зона представлена чередованием слоев мелкозернистого гипса и доломитов. Мощность слоев гипса колеблется от 0,4 до 3,0 м, слоев доломита — от 0,3 до 1,3 м. Оруденение в гипсах бедное. Это в основном небольшие гнезда и примазки в висающем боку пласта. В доломитах сера образует корки и примазки по трещинам и плоскостям наслоения. Вообще же сероносность верхней зоны приурочена к резкому флексурному перегибу слоев. На этом основании А. Д. Ишков считает, что миграция серы и ее отложение тесно связаны с горообразовательными процессами.

Нижняя зона залегает на 8—10 м ниже верхней. Восточные ее выходы расположены на 115 м от гребневой линии главного веера Цумадинского ущелья. Общая мощность нижней зоны 21 м, из них 11 м составляют сероносные породы.

Первый восточный выход, по А. Д. Ишкову, представлен десятью горизонтами. Из них три слоя доломита мощностью 0,40—0,60 м, три слоя гипса мощностью 1,5—2,0 м и четыре слоя глины. Горизонты трещиноватого доломита содержат гнезда и прожилки кристаллического гипса и серы. В мел-

козернистых гипсах, содержащих линзочки доломита и синевато-серой глины, тонкокристаллическая сера пропитывает всю породу. В глинах зернистая сера образует овальные вкрапления до 3—4 см в сечении; здесь она часто находится в ассоциации с гипсом.

В западной части месторождения нижняя зона представлена еще четырьмя выходами сероносных пород общей мощностью 1,5—2,0 м. В этой зоне было отобрано восемь проб. Результаты определения серы в них показаны в табл. 2.

Таблица 2

**Результаты опробования сероносных пород  
Гимрынского месторождения**

№ пробы	Место взятия	Опробованная мощность, м	S, %
1	Выход 1, горизонт «к»	0,35	3,35
2	» » «д»	1,5	5,13
3	» » «з»	0,9	1,36
4	Выход 2, горизонт «к»	0,35	4,24
5	» » «з»	1,0	2,04
6	» » «и»	0,35	2,51
7	» » «м»	0,80	8,75
8	Выход 3, горизонт 2+3+4	2,5	5,12

Пробы 1 и 3 были подвергнуты полному силикатному химическому анализу. Результаты его приведены в табл. 3.

Главные минералы серных руд здесь — гипс, глинистое вещество, сера, кальцит, доломит.

В глинах сера представлена изолированными вкраплениями и прожилками. В виде небольших включений она часто находится в пластинках шпатового гипса. В мелкозернистом сахаровидном гипсе сера образует небольшие вкрапления и мелкозернистые прожилки. Наиболее обогащенные серой площади располагаются в периферии участков, сложен-

Таблица 3

**Результаты полного химического анализа сероносных пород  
Гимрынского месторождения (в %)**

№ пробы	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	BaO	SrO	SO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O-	CO <sub>2</sub>
1	2,32	1,38	0,12	34,12	3,02	1,48	1,69	39,90	0,34	9,08
3	14,90	6,31	0,65	25,25	7,95	0,03	He обн.	18,65	0,56	17,68



Фиг. 3. Агрегаты кристаллов кальцита в доломитизированных известняках Гимринского серного месторождения

ных мелкозернистыми гипсами, вблизи их контакта с доломитами и глинами. В доломитах и доломитизированных известняках кристаллически зернистые выделения серы вместе со шпатовым гипсом и зернистым кальцитом выполняют трещины и межпластовые полосы, а также образуют неправильные гнезда до 2—3 см в сечении.

*Гипс мелко- и крупнозернистый.* Мелкозернистый гипс белый, сахаровидный. Под микроскопом состоит из мелких лапчатых зерен. Крупнозернистый гипс — это селенит и гипсовый шпат. Первый выполняет трещины во вмещающих серу породах, а второй в виде табличек и более крупных пластин выделяется вместе с серой или после нее, а также формируется в зоне окисления серной залежи.

Кварц в серных рудах в основном обломочный. Его иногда много в осерненных глинах. Кварц представлен шестигральными табличками до 0,1—0,2 мм в поперечнике.

Кальцит в рудах мелкозернистый с размером зерен 0,05—0,1 мм. В отличие от других серных месторождений Союза в дагестанских залежах серы кальцита очень мало. В рудах преобладают зерна порядка 0,05 мм. Кальцит отлагался раньше серы и после нее. Скопления кальцита встречаются над сероносной толщей, за контурами серной залежи (фиг. 3).

Доломит образует мелкие (0,01—0,3 мм) ромбоэдрические зерна, часто собранные в овальные скопления.

Пирит встречается в рудах в форме сажистых выделений (по-видимому, мальниковит) и мелких кристалликов до 0,8 мм вдоль ребра куба. Наибольшая концентрация сажистого пирита отмечена в глинах; в доломитах и известняках встречаются хорошо окристаллизованные выделения этого минерала.

Могохское месторождение находится в Гергебильском районе ДагАССР в 2 км от с. Могох. Расположено в средней части Могохского хребта, являющегося южным крылом размытой антиклинали Арак-Меэр. Месторождение находится на высоте 1035 м над уровнем р. Аварское Койсу. Район сложен сульфатно-карбонатной толщей верхней юры, а местами на южном склоне хребта — карбонатной толщей нижнего мела. Северный склон представлен почти отвесной вертикальной стенкой.

Могохское месторождение было известно местному населению с 1520 г. Интенсивная добыча серы на нем производилась Шамилем во время кавказских войн в первой половине XIX в. В 1894 г. месторождение посетил Н. П. Барбот-де-Марни (1896); его перу принадлежат первые сведения о месторождении. Позже Могохское месторождение изучали В. П. Ренгартен (1917) и Д. В. Дробышев (1930). Более детальные работы, ставившие целью уточнение запасов и контуров серной залежи, произвели В. П. Сапельникова и И. Е. Поповский. В результате проведенных работ на месторождении были установлены две сероносные линзы — восточная и западная, разобщенные безрудными породами.

Восточная линза залегает в средней гипсовой толще волжского яруса. Она состоит из четырех сероносных горизонтов, приуроченных к пачке чередующихся слоев гипса и доломита. Разрез пачки следующий (сверху вниз):

	Мощность м
1. Гипс белый мелкозернистый . . . . .	13
I сероносный горизонт . . . . .	0,10—0,20
2. Доломит светло-серый . . . . .	3,9
3. Гипс белый мелкозернистый . . . . .	1,5
II сероносный горизонт. . . . .	1,0—2,5
4. Доломит серый . . . . .	2,0
III сероносный горизонт . . . . .	0,8—3,0
5. Гипс белый мелкозернистый . . . . .	—
6. Доломит . . . . .	2,5
IV сероносный горизонт . . . . .	0,8 —1,5
7. Гипс белый сахаровидный мелкозернистый . . . . .	2,0
8. Чередование серых доломитов и белых гипсов . . . . .	11,4
9. Известняк доломитизированный . . . . .	0,5
10. Гипс белый сахаровидный мелкозернистый . . . . .	4,0

Ниже залегает мощная пачка доломитов

Сероносные горизонты Восточной линзы прослеживаются по простиранию на 100 м; однако в наиболее богатых участках они почти полностью выработаны до глубины 47—57 м. В невыработанных участках серусодержание колеблется от долей процента до 11,81%.

Западная линза состоит из трех сероносных горизонтов. Серувмещающей породой I горизонта является мелкозернистый гипс; в его подошве залегает осерненный доломит. Сера в гипсах прослеживается до глубины 8—10 м. Серусодержание колеблется от 2,28 до 3,43%. II горизонт имеет примерно такую же мощность (1,35—4,20 м) со средним содержанием серы от 5,50 до 5,70%. III сероносный горизонт залегает на 2,5 м ниже II; он прослеживается всего лишь на 5—6 м; среднее содержание серы в нем 3,9%.

В мелкозернистом гипсе сера образует обычную вкрапленность, жилки, линзы и различного рода гнезда. В доломитах и доломитизированных известняках она обнаруживается в виде тонких пленок, жилок и отдельных кристаллов по плоскостям наслоения и на стенках нешироких трещин. Обычным спутником серы в гипсах и карбонатных породах месторождения является шпатовый гипс.

*Балаханинское месторождение* находится на 2,5 км к югу от сел. Балаханы; расположено оно на южном склоне хребта Эпкита (высота 1680 м), сложенном отложениями нижнего мела и верхней юры. Самородная сера приурочена к средней части гипсо-доломитовой толщи волжского яруса (титона). На месторождении выявлены две сероносные линзы (северо-восточная и северо-западная) мощностью по 0,9 м каждая. Линзы разделены четырехметровым непродуктивным пластом. Серусодержащими породами северо-западной линзы являются мелкозернистые сахаровидные гипсы с прослойками доломитов. В составе руд много гипсового шпата.

Северо-восточная линза сложна мелкозернистыми гипсами с незначительной примесью шпатового гипса. По простиранию обе линзы прослежены на 150 м. Среднее содержание серы в рудах 5,98%.

*Гоцатлинское серопроявление* находится в Хунзакском районе ДагАССР в 2 км к северо-востоку от сел. Большой Гоцатль. Расположено на левом обрывистом склоне р. Аварское Койсу на 30—40 м ниже гребневой линии хребта Чабот-Гох.

В геолого-структурном отношении район серопроявления представляет собой крупную Гергебильскую антиклиналь, сложенную юрскими и меловыми породами. Ее перерезает поперек р. Аварское Койсу.

Серопроявление приурочено к тектонически напряженному участку, расположенному почти на своде антиклинальной

складки. Этим в основном можно объяснить интенсивное развитие здесь трещин кливажа, послуживших вместилищем серы. Серопроявление связано со средней доломитовой толщей. Здесь имеется несколько разведочных камер и канав, пройденных по сероносному горизонту. Вмещают серу мелкозернистые доломиты, окрашенные в светло-серый, пепельно-серый и коричневый цвета. Сера кристаллически зернистая, образует тонкие примазки, прожилки и гнезда до 2,5 см в поперечнике. Шпатовый гипс как рубашка окружает выделения серы. Местами между серой и гипсом видны прослойки обогащенного окислами железа кальцита. Содержание серы в руде колеблется от 1,47 до 5,72% и редко доходит до 12,23%.

Ниже по склону хребта сера спорадически встречается в гипсах, недоступных для исследования из-за большой крутизны обрывистого склона.

*Гергебильское серопроявление* расположено на 5 км восточнее сел. Гергебиль, на высоте 1700 м, почти у самого гребня хребта Кули-Меэр. До недавнего времени проявление было известно лишь по обломкам осерненных пород. К настоящему времени исследована только небольшая часть серопроявлений. Проследить выход руды по простиранию вдоль крутого обрыва невозможно. Сера приурочена к мелкозернистому доломиту, в котором образует точечные включения и небольшие гнезда. По характеру оруденения напоминает Гоцатлинское.

*Бахтурское серопроявление* находится в 4 км к северо-востоку от сел. Гергебиль. Из всех дагестанских рудопроявлений серы оно наименее изучено. О наличии осерненных пород судят по образцам осерненного доломита, находимым в осыпях у подножья обрывистого склона хребта Кули-Меэр.

*Хадумское серопроявление* находится в северном каньоне р. Сулак, образовавшемся при пересечении р. Хадумской куполовидной антиклинали. Последняя сложена терригенно-карбонатными породами мела и сульфатно-карбонатными отложениями верхней юры. Отдельные кристаллы серы обнаружены среди верхнеюрских гипсов, залегающих в ядре Хадумской антиклинали. Здесь же отмечено сильное выделение сероводорода.

В скв. 310 осернение встречено в двух горизонтах, соответственно на глубинах 72,0—73,0 и 129,2—134,8 м. В первом интервале серувмещающие породы представлены сильно-трещиноватыми доломитизированными известняками валанжина. Сера в виде корок мощностью до 1—2 мм покрывает стенки трещин. Корки состоят из плотно сросшихся кристалликов серы. Ниже по разрезу залегают целестиноносные доломитизированные известняки с трещинами, наподобие сти-

долитовых швов, выполненными антраксолитом. Такие же мелкозернистые известняки выявлены и во втором интервале, однако они менее трещиноваты и более кавернозны. Поры и крупные пустоты выполнены кристаллами кальцита. Густая вкрапленность зернистой серы обнаружена на стенках вертикальных трещин. Отдельные кристаллы имеют довольно хорошую огранку. Величина кристаллов не более 0,5 см. Ниже по разрезу известняки сменяются серией известняковых и ангидритовых пачек.

В скв. 360 на глубинах 209,7 и 217,8—218,0 м сера в виде плохо ограненных кристаллов выполняет трещины в нижнемеловых песчаниках.

Одним из благоприятных факторов, способствовавших отложению эпигенетической серы в породах Хадумской антиклинали, послужило обильное выделение сероводорода из верхнеюрских отложений в трещиноватые известняки верхнего мела ближе к своду складки.

### **Серопроявления в зоне окисления пиритсодержащих песчаников**

*Парсакбакское серопроявление* находится в Унцукульском районе на 1,5 км восточнее сел. Гимры; расположено в Гимрынском ущелье под горой Парсак-бак. Сероносным является пласт песчаника келловейского яруса мощностью до 2 м, обнажающийся на небольшой высоте. Осернение бедное. Серопроявление связано с зоной окисления аргиллитов, богатых пиритом. В этой зоне выявлены также ярозит, лимонит, прозрачный гипсовый шпат.

*Унцукульское серопроявление* находится в одноименном районе на 1 км южнее Гимрынского месторождения. Сера выявлена на южном труднодоступном склоне горы Шуго-Меэр. Она встречается в песчаниках келловейского яруса. Форма выделений серы — точечные вкрапления, тонкие примазки, корки. Содержание серы в породах не превышает 1,68%. Как и в предыдущем случае, серопроявление связано с неполным окислением сульфидов, встречающихся в песчано-глинистых отложениях келловоя.

*Восточно-Сулакское серопроявление* находится в Главном Сулакском каньоне на восточном берегу р. Сулак, на 6—7 км ниже слияния рек Аварское и Андийское Койсу. Сера в виде тонких лимонно-желтых корок встречается на плоскостях наложения средне- и крупнозернистых песчаников келловоя. На 0,5 км ниже описанного участка налеты и корки серы мощностью до 3 мм встречаются в песчано-глинистых породах келловейского яруса, обогащенных пиритом. Мощность пород

келловей здесь до 10 м. На выходах сероводородных источников, повсеместно распространенных на территории серопроявления, наблюдаются отложения бледно-желтой хлопьевидной серы.

### Серопроявления, связанные с окислением сероводорода на выходах сероводородных струй

*Гиик-Салганское месторождение* находится в 20 км к юго-западу от г. Махачкала и расположено на юго-западном склоне ущелья Гиик-Салган в 3 км от действующих сероводородных источников (курорт Талги), на высоте примерно 300 м от дна ущелья. В плане месторождение представляет собой почти правильный квадрат со сторонами 150 до 170 м. Осернение приурочено к светло-серым известнякам верхнемелового возраста, имеет наложенный характер. Это хорошо заметно в пещере, уходящей в глубь хребта на 15 км. Потолок и стенки пещеры инкрустированы светло-желтыми серными корками, состоящими из тесно сросшихся между собой мелких (не более 1 мм) кристалликов серы. В пещере заметен сильный запах сероводорода; на глубине 5—7 м от входа концентрация  $H_2S$  настолько увеличивается, что становится трудно дышать.

Кристаллы серы представляют комбинацию четырех простых форм:  $\{111\}$ ,  $\{001\}$ ,  $\{113\}$ ,  $\{011\}$ , из которых преобладает ромбическая дипирамида  $\{111\}$  (дипирамидальный габитус) или пинакоид  $\{001\}$  (пинакондальный габитус). Грани кристаллов свободны от фигур роста и растворения. Много здесь вторичного гипса, иногда отчетливо замещаемого серой.

Гипс и сера, многократно переслаиваясь, образуют своего рода «слоеный пирог». Толщина серных корок, как и полосок, сложенных кристаллами вторичного гипса, составляет 5—7 мм. Такие же многоярусные корки выявлены и у устья пещеры. Здесь интересно отметить, что верхняя часть склона до глубины 4 м в достаточной мере увлажнена. Во влажной руде корки вторичного гипса увеличиваются в мощности и с глубиной часто сменяются рыхлым порошокатым гипсом розового цвета. Наложный характер осернения, связанный с окислением сероводорода влажным воздухом (в пещере) или кислородсодержащими водами (на склоне хребта), исключает появление в серных корках вторичного кальцита. Действительно, этот минерал в исследованных породах не был нами выявлен.

Ниже контура серной залежи заметно распространены скопления розового порошокатого гипса, которые при движении вниз по склону сменяются белой каолиноподобной по-

родой. На удалении 100—150 м от подножия хребта отмечены коренные выходы серого плитчатого известняка с кристаллами вторичного гипса по плоскостям наложения. Ниже по склону до самого дна ущелья обнажается белая до розовато-белой легкая пористая порода, которая принималась предыдущими исследователями за травертин. Однако, как показали наши исследования, эта порода тоже почти нацело состоит из гипса.

Район Гиик-Салганского месторождения находится в сфере интенсивного проникновения глубинного сероводорода. Концентрация его в термальных водах курорта Талги с температурой 35° С достигает 700 мг/л. Можно полагать, что при благоприятных условиях сероводород, предельно насытив подземные воды района, мог также мигрировать вверх и выходить на юго-западном склоне ущелья Гиик-Салган. Входя в соприкосновение с кислородом воздуха или с кислородсодержащими поверхностными водами, он легко окислялся до самородной серы.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Барбот-де-Марни Н. П.* Исследование Дагестанских серных месторождений и условий их эксплуатации.— В сб. «Материалы для геологии Кавказа», серия 2. Тифлис, 1896.
- Дробышев Д. В.* К вопросу о генезисе месторождений серы горного Дагестана.— В кн. «Материалы по общей и прикладной геологии», вып. 152, 1930.
- Курбанов А. Ш.* Серные месторождения в Дагестане.— В кн. «Природные богатства Северокавказского края». Пятигорск, 1935.
- Курбанов А. Ш.* Серные месторождения Дагестанской АССР и новые разведочные данные.— В кн. «Природные ресурсы Дагестанской АССР». Изд-во АН СССР, 1935.
- Магомедов К. К.* Полезные ископаемые Дагестанской АССР.— Труды Первой научной сессии Дагестанск. базы АН СССР. Махачкала, 1947.
- Ренгартен В. П.* Годовой отчет по осмотру месторождений полезных ископаемых Дагестанской области.— Изв. Геолкома, 1917, 34, № 1.

#### УСЛОВИЯ ЛОКАЛИЗАЦИИ СЕРНЫХ РУД ПОВОЛЖЬЯ И ПРЕДУРАЛЬЯ

*А. И. Отрешко*

В Поволжье и Предуралье образование самородной серы связано с процессами гипергенного изменения сульфатно-карбонатных и сульфатонесущих пород огромной толщи палеозойских образований, в разрез которых входят отложения от верхнего девона до верхнеказанского подъяруса перми.

Сероносные участки присущи только отдельным частям территории развития этих пород.

Наши исследования в полной мере подтверждают выводы В. И. Вернадского и А. С. Уклонского о том, что самородная сера является приповерхностным гипергенным образованием, возникающим в зоне перехода от устойчивых сульфатных до устойчивых сульфидных соединений. Гипергенно измененные породы уверенно картируются и прослеживаются при использовании простых геологических методов. С этих позиций уже составлено несколько среднemasштабных и крупномасштабных прогнозных карт Поволжья, Предуралья и Средней Азии. Зона гипергенеза рассматривается нами, согласно положениям А. Е. Ферсмана и Л. М. Миропольского: в нее включается подзона выщелачивания сульфатных и карбонатных пород инфильтрационными водами поверхностного происхождения и подзона естественной консолидации, где при смешении вод поверхностного и глубинного происхождения образуются самородная сера и минералы, находящиеся с ней в парагенезисе: гипс, целестин, барит, кальцит и другие более редкие образования. По многочисленным скважинам структурно-картировочного бурения (порядка 20 тыс.) в Поволжье и Предуралье зона гипергенного изменения сульфатноносных пород закартирована отдельно для подзоны карстового разрушения пород и подзоны консолидации — пород сероносного комплекса.

Размещение подзон коррелируется неогеновым базисом эрозии. Выше базиса эрозии в связи с действием инфильтрационных вод поверхностного происхождения получают развитие процессы карстового растворения и окисления сульфидов. Ниже базиса эрозии в зоне смешения вод развиты процессы кальцитизации, сульфидизации, образования самородной серы, силицификации, вивианитизации. Очень важной в распределении зон оказалась роль долин неогенового размыва; с ними в частности связано размещение сероносных залежей Поволжья и Предуралья. В распределении долин неогенового размыва, а следовательно, и в образовании и локализации сероносных залежей, отражается исключительная роль альпийского орогенеза. В связи с ритмичностью неотектонических движений на востоке Европейской части СССР смешение вод поверхностного и глубинного происхождения, сопровождавшееся серообразованием, осуществилось на ряде уровней. В связи с этим число сероносных зон изменяется от одной-двух в Поволжье до четырех — шести в Предуралье. Районам с наиболее интенсивным размахом неотектонических движений, например в Предуральском прогибе, присуще как большее число сероносных зон, так и увеличение общей мощности сероносного комплекса от первых метров до 1000—

**Мощность верхнепалеозойских сероносных горизонтов (в м)**

Место наблюдения	Глубина сероносного горизонта		Мощность	Общая мощность		
	от	до		зоны	комплекса	
Северный борт Мелекесской впадины	112	114,75	2,75	8,50	} 32,95	
	117	120,50	3,50			
Закамье, Старо-Майнская площадь, скв. 198	138,80	139,65	0,85	6,15		
	141,30	144,95	3,65			
Жигулевский вал, Водинское месторождение, Центральный участок, скв. 45/29	I.12,75	12,80	0,05	31,27		} 59,25
	II.15,65	17,30	1,65			
	III.24,50	28,80	4,30			
	IV.33,05	36,95	3,90			
	V.36,95	40,53	3,58			
	VI.42,20	44,02	1,82			
	VII.63,0	65,0	2,0	12,75		
	VIII.68,70	72,0	3,30			
Жигулевский вал, Сырейско-Каменнодольское месторождение, скв. 8	81,50	88,20	6,70	22,30	} 86,65	
	99,0	103,80	4,80			
	140,0	144,0	4,0	4,0		
	160,0	168,15	8,15	8,15		
Жигулевский вал, Криволукская площадь, скв. 7	75,0	106,0	31,0	31,0	} 253,0	
	308,0	328,0	20,0	20,0		
Байтуганский вал, Ключевское месторождение, скв. 3	62,30	66,70	4,40	26,40	} 26,40	
	73,30	74,65	1,35			
	84,40	88,70	3,30			
Елховско-Боровский вал, Ивановская и Горьковская площади, скв. 15	59,0	60,0	1,0	1,0	} 111,0	
	118,0	170,0	52,0	52,0		
Северный борт Прикаспийской впадины, Римско-Корсаковская площадь, скв. 96	721,1	728,0	6,9	6,9	} 113,7	
	763,6	780,9	7,3	37,6		
	784,4	790,5	6,1			
	797,2	801,2	4,0			
	825,8	834,8	8,3	8,3		
Пермско-Башкирский свод, Батырбайская площадь, скв. 475	531,2	543,8	12,6	12,6	} 79,0	
	563,7	571,1	7,4	7,4		
	589,9	592,9	3,0	3,0		
	609,3	610,2	0,9	0,9		

Место наблюдения	Глубина сероносного горизонта		Мощность	Общая мощность	
	от	до		зоны	комплекса
Пермско-Башкирский свод, Тулумбасовская площадь, скв. 17-11	735,0	745,0	10,0	10,0	} 1084,0
	1612,0	1616,0	4,0	4,0	
	1818,0	1819,0	1,0	1,0	
Пермско-Башкирский свод, Дороховская площадь, скв. 7	245,0	282,0	37,0	37,0	} 303,0
	385,0	598,0	213,0	213,0	
Склон Русской платформы, Кармаскалинская площадь, скв. 388	323,25	361,65	38,4	38,4	} 128,0
	448,0	451,20	3,2	3,2	
Предуральский прогиб, Воскресенская площадь, скв. 1	244,0	274,0	30,0	30,0	} 660,6
	301,7	204,3	3,3	3,3	
	370,0	383,0	13,0	13,0	
	412,0	472,0	60,0	60,0	
	802,0	812,0	10,0	10,0	
Предуральский прогиб, Кинзебулатовская площадь, скв. 154	901,9	904,6	3,7	3,7	} 1047,7
	650,4	705,0	49,6	49,6	
	736,0	782,0	46,0	46,0	
	932,0	936,0	4,0	4,0	
	1660,8	1698,1	37,3	37,3	

Пунктир отделяет зоны.

1200 м при росте мощностей каждой из сероносных зон (до 100—200 м и более). Об изменении мощности, числа и повторяемости сероносных зон, входящих в их состав сероносных горизонтов, для различных частей исследованной территории можно судить по прилагаемой таблице.

По-видимому, значение неотектонических движений в процессе серообразования состояло не только в том, что в зону гипергенной проработки выводился больший или меньший интервал разреза сульфатно-карбонатных пород, но и в создании гидroxимической обстановки, благоприятствующей процессу серообразования. Это прежде всего относится к обеспечению обстановки смешения вод различных классов. Процесс интенсивного серообразования может возникнуть только

тогда, когда будут нарушены условия обычной гидрохимической зональности, заключающейся в постепенной смене с глубиной гидрокарбонатных вод сульфатными, а последних — хлоридно-натриевыми, хлоридно-кальциевыми.

В результате интенсивных неотектонических движений глубинные воды с углеводородами и сероводородом по ослабленным разломным зонам получают доступ в верхние части разреза, где сероводород в зоне смешения вод расходуется в процессе серообразования, а жидкие и газообразные углеводороды на путях движения вод в том или ином количестве задерживаются как в местах осаждения серы, так и во вмещающих породах. В структурных и литологических ловушках накапливаются и залежи углеводородов, которые пространственно или совпадают с месторождениями серы или находятся от них на различных расстояниях. Именно в этом понимании автор и разделяет идею А. С. Уклонского о том, что основную роль в образовании серных месторождений играет сероводород химического редуцирования.

В зоне смешения вод возникают сероводородно-восстановительный, термодинамический и щелочной геохимические барьеры. Глубинные воды, разгружающиеся в результате неотектонических движений по ослабленным зонам, в той или иной мере термальные. Так, например, в районе Махачкалы и у курорта Талга буровой скважиной на глубине около 100 м встречены сероводородные воды с температурой порядка 45—50°. На курорте Талга на устье фонтанирующей скв. 3 из сероводородных вод все время идет образование самородной серы — так, как описано для Шор-Су. Этой же скважиной на глубинах 336,0—351,6 и 379,20—383,40 м в известняковых породах верхнего мела встречена серная минерализация. Потеря щелочных свойств глубинных вод в зоне смешения описана в работах ряда авторов; этот вопрос сомнений не вызывает. По-видимому, изменение термодинамической обстановки и потеря щелочности вод в зоне смешения приводят к окремнению пород.

Химизм реакций в общей сложности, видимо, близок описанному В. И. Кононовым для подземной газификации углей в Подмоскowie и в районе Лисичанска. Здесь в условиях высоких температур газо-водяной смеси и пород воды приобретают сравнительно высокую минерализацию и своеобразный химический состав, отличный от первоначального. В конденсате паро-водяной смеси среди анионов преобладают тиосульфаты и гидросульфиды, а среди катионов первое место занимает аммоний. Это преобладание в конденсате анионов тиосульфата объясняется недостатком кислорода, вследствие чего окисление сероводорода до сульфат-иона не доходит, а образуется ион тиосернистой кислоты. Одновременно при

взаимодействии сернистого газа и сероводорода образуется сернистая кислота и выпадает элементарная сера. Разумеется, что при обилии сероводорода основное направление реакции идет по пути образования элементарной серы.

Процессы серообразования в сульфатно-карбонатных толщах Поволжья и Предуралья, по-видимому, уже давно прекратились, гидрохимическая обстановка теперь иная, но и современные сведения о гидрогеологических и гидрохимических особенностях подтверждают выводы, приведенные выше. Так, в Предуральском прогибе БашкАССР все еще имеются хлоридно-натриевые и хлоридно-кальциевые сероводородные воды, среди которых И. К. Зайцев выделяет типы: Ейский ( $H_2S$  50—200 мг/л), Красноусольский ( $H_2S$  50 мг/л), Ишимбаевский ( $H_2S$  50—500 мг/л). Имеются некоторые сведения о наличии сероводорода в хлоридно-натриевых, хлоридно-кальциевых водах Тимано-Печорской нефтегазоносной провинции. Но в этих регионах хлоридно-натриевые, хлоридно-кальциевые сероводородные воды сейчас не имеют доступа в верхние части сульфатоносного разреза; здесь отсутствует ярко выраженная зона смешения. В гидрохимическом разрезе развита мощная зона сульфатных вод. Наличие в палеозойских разрезах залежей углеводородов способствует развитию в сульфатных водах микробиологической деятельности и образованию значительных количеств биогенного сероводорода. В ранее гипергенно измененных породах прослеживаются сероносные зоны и осерненные горизонты, гипсометрическое положение и количество которых никоим образом не связаны и не изменяются в зависимости от зоны распространения биогенного сероводорода. Следовательно биогенный сероводород обуславливает только условия сохранности ранее образовавшихся сероносных залежей.

В связи с неотектоническими движениями сероносные разрезы оказались не только погруженными в зону сероводородных вод, где они хорошо сохраняются, но в ряде случаев и выведенными в зону активного водообмена кислородсодержащих вод и подвергаются разрушению. Основное число разведанных средневожских месторождений находится над постоянным водоносным горизонтом, несущим сероводородные воды.

Все эти месторождения располагаются в зоне гумидного климата. Обилие атмосферных вод обуславливает быстрое растворение продуктов окисления сероносных залежей, и поэтому здесь отсутствует ярко выраженная квасцовая шляпа. Однако и в этих условиях отдельные части залежей характеризуются восстановительными условиями. Эти отдельные очаговые участки с богатыми неокисленными рудами обычно несут повышенные содержания битумов, а иногда руды пропи-

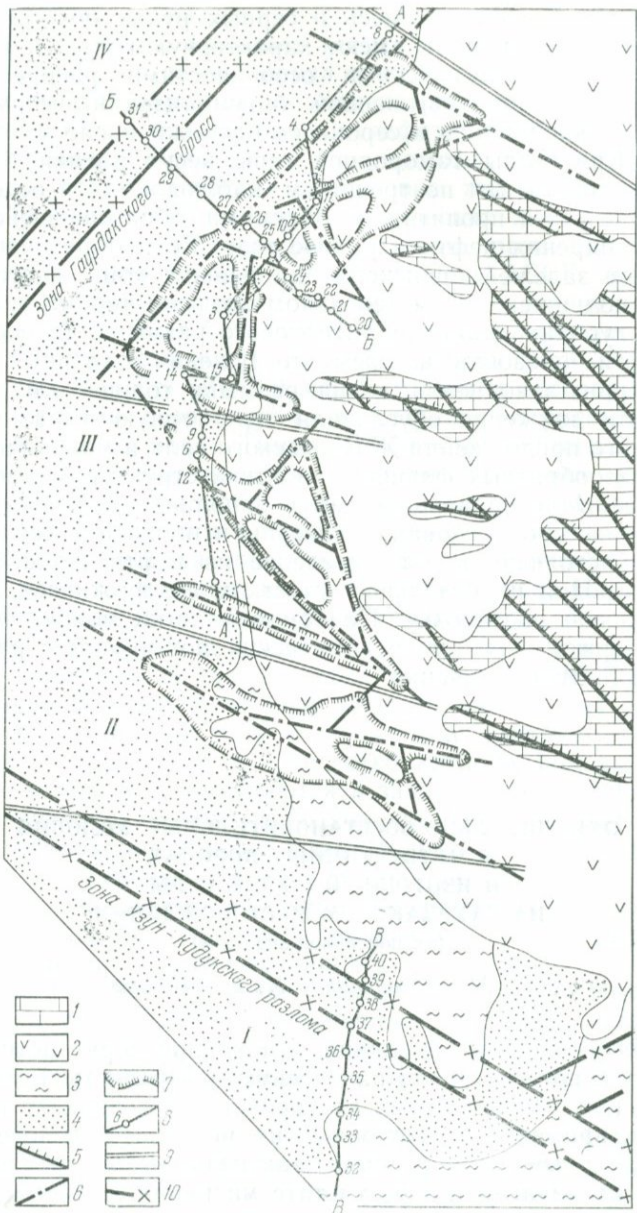
таны жидкой нефтью. Здесь в серных рудах обилён пирит, а покрывающие породы имеют характерную голубую окраску. В связи с геологическими особенностями распределения нефти и участков повышенной битуминизации несомненно, что нефть внедрилась в сероносные залежи после их образования. Кристаллы самородной серы несут пленки битумов на поверхности или по трещинам; наблюдаются и отдельные прожилки серы, пропитанной битумами, образовавшейся уже после внедрения нефти в рудное тело. Если образование сероносных залежей происходит на первом этапе неотектонических подвижек при интенсивном подъеме территории, врезаии глубоких долин доплиоценового размыва, то поступление нефти произошло во время погружения отдельных частей территории, заполнения долин размыва толщей глин и песков. Эти движения обусловили структурную выраженность восточного продолжения Жигулевского вала и миграцию жидких и газообразных флюидов из одних структурных ловушек в другие. Мигрировавшая нефть заполнила оставшиеся пустыми при серообразовании каверны и пропитала серные руды. В настоящее время выделение из нефти газообразных углеводородов на отдельных участках поддерживает восстановительную обстановку. Подобные участки можно выявить и оконтурить методом геохимических потенциалов, разработанным Г. М. Вдовиченко.

**ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ УСЛОВИЯ  
В ЧЕТВЕРТИЧНЫХ ПОРОДАХ  
И ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ СЕРЫ  
НА ГАУРДАКСКОМ МЕСТОРОЖДЕНИИ  
(их поисковое значение)**

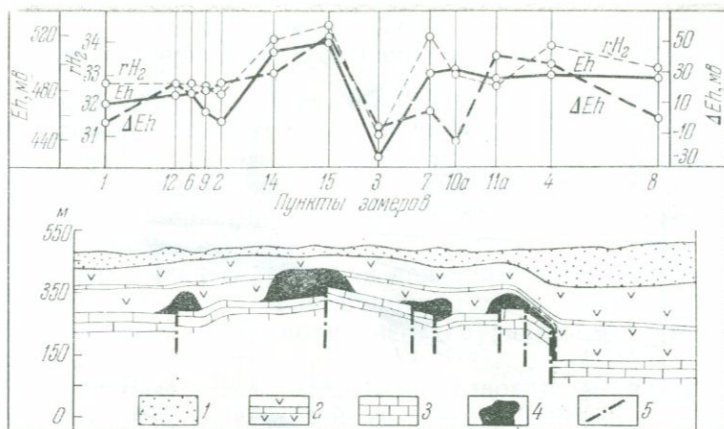
*Г. М. Вдовиченко, И. С. Лазарев*

Экзогенные месторождения самородной серы обычно не выходят непосредственно на дневную поверхность. Естественно, что при поисках таких месторождений возникает необходимость применения геохимических методов, в основе которых лежит выявление и анализ так называемых ореолов рассеяния, возникающих в результате миграции химических элементов или соединений от рудного тела в перекрывающие породы. Комплекс поисковых критериев был ранее разработан А. С. Соколовым, А. И. Отрешко (1968) и др.

Изучение геологии, процессов окисления серных руд и окислительно-восстановительной обстановки в рудах, породах



**Фиг. 1.** Схематическая геолого-литологическая карта Гаурдакского месторождения серы  
 1 — известняки гиссарской свиты; 2 — гипсы и ангидриты гаурдакской свиты; 3 — меловые отложения; 4 — четвертичные отложения; 5 — дизъюнктивные тектонические нарушения; 6 — осевые линии зон дроблений блоковых нарушений; 7 — контуры сероносных залежей; 8 — линии геохимических профилей; 9 — границы эксплуатационных участков месторождения; 10 — зоны региональных дизъюнктивных тектонических нарушений. Римские цифры — номера участков



Фиг. 2. Гаурдакское месторождение. Окислительно-восстановительный потенциал четвертичных суглинков. Профиль А — А

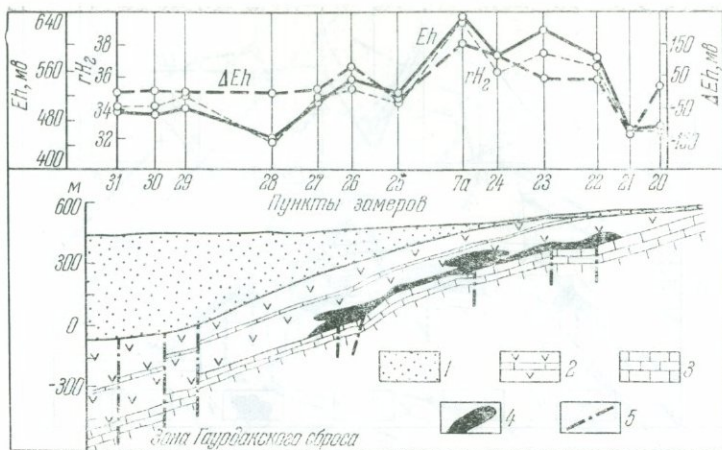
1 — четвертичные отложения; 2 — гипсы, ангидриты, известняки гаурдакской свиты; 3 — известняки гиссарской свиты; 4 — сероносные залежи; 5 — дизъюнктивные тектонические нарушения

и подземных водах серных месторождений позволило поставить вопрос о возможности использования рН и Eh отложений, перекрывающих рудные тела, в качестве поискового признака на залежи серных руд эпигенетического типа.

Наиболее типичным примером таких месторождений является Гаурдак. Месторождение приурочено к юго-западной части Гаурдакского поднятия, расположенного на крайнем юго-востоке Туркмении. Район месторождения (фиг. 1) сложен преимущественно верхнеюрскими породами (гиссарская и гаурдакская свиты), которые перекрываются меловыми (коллювий) и четвертичными отложениями (аллювиально-пролювиальные глины, брекчии, конгломераты и широко развитые лёссовидные суглинки эолового происхождения).

Гиссарская свита мощностью более 500 м представлена известняками. Выше согласно залегающая гаурдакская свита сложена толщей ангидритов и гипсов мощностью от 60 до 330 м и подразделяется на нижнюю (сероносную) и верхнюю подсвиты. Границей между ними служит кровля известняков маркирующего горизонта R, имеющего мощность от 2 до 40 м. В основании сероносной подсвиты находится мало-мощный целестино-кальцитовый пропласток, выделяемый как горизонт K.

Юго-западная часть Гаурдакского поднятия, к которой приурочено месторождение, ограничена тремя региональными дизъюнктивными тектоническими нарушениями: Узун-Кудук-



Фиг. 3. Гаурдакское месторождение. Окислительно-восстановительный потенциал четвертичных суглинков. Профиль Б — Б

Обозначения см. на фиг. 2

ским разломом, Гаурдакским сбросом и Щурчинским взбросом. Пересекаясь, они образуют сложно построенную структурную блок-зону дробления, отмечаемую В. И. Седлецким (1964) в описании тектоники района. Многочисленный фактический материал говорит о формировании высокопродуктивных сероносных залежей (гор. *F*) в зонах дробления, возникающих вдоль разрывных нарушений малых амплитуд (фиг. 2, 3) путем метасоматического замещения сульфатных отложений — ангидритов и гипсов — серной рудой, т. е. серой и кальцитом. Кроме метасоматических руд, на долю которых приходится около 90% запасов серы, встречается оруденение типа выполнения пустот, которое особенно типично для известняков маркирующего горизонта.

В гидрогеологическом отношении толща гиссарских известняков и сероносные залежи представляют собой единый водоносный комплекс с распространенными в нем напорными высокоминерализованными подземными водами карстово-трещинного типа. Воды содержат сероводород, количество которого достигает 1200 мг/л (Гуревич и др., 1967). Ангидриты гаурдакской свиты, вмещающие сероносные залежи гор. *F*, слабо водопроницаемы и обычно служат водоупором. Проницаемость ангидритов резко возрастает лишь в зонах дробления.

## Окислительно-восстановительные условия в четвертичных породах Гаурдакского месторождения

Пористость четвертичных отложений, перекрывающих рудные залежи, способствует проникновению в них растворов, несущих в себе информацию о подстилающих горизонтах. Следовательно, можно ожидать влияния скрытого рудопроявления на характеристику окислительно-восстановительных условий в породах вскрыши.

Исследование этих условий для применения метода окислительно-восстановительного потенциала к поискам серного рудопроявления мы выполнили на Гаурдакском месторождении серы.

Определение окислительно-восстановительных условий проводилось по следующей методике. рН измеряли потенциометрическим методом рН-метр-милливольтметром ППМ-03М1 в лаборатории в водных суспензиях испытуемых пород (твердое : жидкое = 1 : 1), приготовленных из проб, отобранных в точках замеров Eh. Eh замеряли в поле, непосредственно в породах комбинированным датчиком величины Eh типа ЭТПК-02 М, в котором совмещены платиновый электрод (платинированное стекло) и хлорсеребряный электрод сравнения.

Замеры проводили по профилям. В пунктах замеров проходили шурфы сечением 1 м × 1 м и глубиной 1 м. Исследования показали непригодность старых шурфов для измерения потенциалов, что обусловлено, вероятно, аэрацией пород. В каждом шурфе измерения Eh выполняли на отметках 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 1,0 м от поверхности. Для установки датчика в породе деревянным пробойником подготавливалось отверстие несколько меньшее диаметра корпуса. Породы часто недостаточно влажны для того, чтобы создать надежный контакт между раствором, пропитывающим породу, и электродом; поэтому породы через отверстие для электрода предварительно увлажнялись 10—15 мл дистиллированной воды. Затем устанавливали электрод, а породу вокруг него уплотняли. По истечении 15 мин после включения аппаратуры, когда на приборе устанавливалось постоянное значение потенциала ( $\pm 10$  мВ), производили окончательный отсчет.

Опыты по измерению Eh четвертичных отложений в одних и тех же пунктах показали, что с переходом от теплого и влажного весеннего к жаркому и сухому летнему периоду года величина окислительно-восстановительного потенциала несколько снижается. Необходимо отметить, однако, что после обильных дождей потенциал суглинков может изменяться в сторону увеличения (до 100 мВ).

Следовательно, определение окислительно-восстановительного потенциала покровных образований в Гаурдакском районе целесообразно проводить по отдельным профилям в возможно сжатые сроки весной и осенью.

При камеральной обработке материалов для каждого пункта вычисляли: окислительно-восстановительный потенциал как среднюю величину из замеров на пяти горизонтах ( $Eh_{cp}$ ) и величину  $\Delta Eh$ , представляющую собой разность значений  $Eh$  породы на глубине 0,1 и 1,0 м.

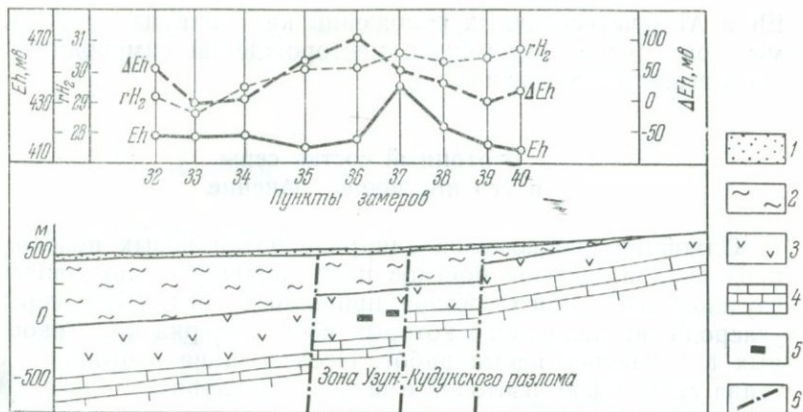
Вероятность получения над рудными зонами аномальных значений указанных величин базируется на геологических особенностях района Гаурдакского месторождения: 1) четкой связи сероносных залежей с дорудными тектоническими нарушениями, характеризующимися разрывом сплошности пород; 2) проявлении пострудных тектонических форм в сероносных залежах (микросбросы, раздробленность) вблизи дорудных нарушений; 3) распространении напорных сероводородных вод в залежах серных руд, 4) наличии свободного сероводорода и рассеянной элементарной серы (Римский-Корсаков, 1959) в перекрывающих отложениях.

Измеренные величины рН, четвертичных суглинков близки по значениям и изменяются от 7,3 до 8,6. Наиболее часто получались значения 8,0—8,4. Все суглинки района карбонатны и колебания измеренных в них величин по разрезу и площади незначительны.

На геохимических профилях (см. фиг. 2—4) показано изменение величин  $Eh$  и  $\Delta Eh$  над рудными телами и безрудными зонами. Значения  $Eh$  и  $\Delta Eh$  (см. рис. 1, 2) имеют положительную аномалию над рудным телом III участка ( $Eh$  изменяется от +455 мв над безрудной зоной до 475 мв над рудной зоной, а  $\Delta Eh$  соответственно от 0 до 25 мв); резко выраженную аномалию над южной залежью IV участка ( $Eh$  от 423—457 мв до 507—517 мв;  $\Delta Eh$  от —5—(+15 мв до 30—55 мв) и общую положительную аномалию над остальной частью IV участка. Наиболее четко рудные тела в северной части IV участка фиксируются по величине  $\Delta Eh$ .

Величины  $Eh$  и  $\Delta Eh$  имеют ярко выраженную положительную аномалию в центральной части IV участка (поперечный профиль *Б-Б*, фиг. 1, 3) с некоторыми колебаниями для отдельных пунктов замеров.  $Eh$  изменяется здесь от 450—470 мв до 545—650 мв, а  $\Delta Eh$  — от —10—(—)30 до 80—150 мв. Намечается также некоторая зависимость величины аномалий от мощности рудных тел. Небольшая аномалия по долине Кан-Сая, в районе Гаурдакского сброса, позволяет предполагать присутствие сероносной залежи на глубине.

На поперечном профиле *В-В* (фиг. 1, 4) в пределах I участка месторождения резко выраженная аномалия  $Eh$  отмече-



Фиг. 4. Гаурдакское месторождение. Окислительно-восстановительный потенциал-вторичных суглинков. Профиль В — В

1 — четвертичные отложения; 2 — меловые отложения; 3 — гипсы, ангидриты гаурдакской свиты; 4 — известняки гиссарской свиты; 5 — серопроявления; 6 — дизъюнктивные тектонические нарушения

на в пунктах 36—38, а аномалия  $\Delta Eh$  в пунктах 35—38. На основании аномалий Eh и  $\Delta Eh$  по профилю В-В устанавливается, что южный контур сероносной залежи проходит между точками 35—36, а северный — в районе пункта 38.

Аномалии получены на тех участках месторождения, где глубина залегания серных руд — от 80 до 500 м. Существование серных руд под выявленными аномалиями подтверждается данными поисково-разведочного бурения.

Аномальные величины окислительно-восстановительного потенциала суглинков над сероносными залежами по сравнению с суглинками над безрудными зонами обусловлены предположительно следующим: 1) присутствием сероводорода, мигрирующего от рудных тел к дневной поверхности; 2) увеличением концентрации водородных ионов при окислении сероводорода, а также вторичной серы до серной кислоты.

В пользу этого говорят следующие факты: 1) повышение Eh до 700 мВ в местах, где фиксируется образование серной кислоты за счет окисления элементарной серы; 2) наблюдающаяся тенденция снижения потенциала Eh суглинков, располагающихся над рудными зонами, с глубиной (аномалии  $\Delta Eh$ ), очевидно связанная с возрастающим влиянием сероводорода; 3) над рудными зонами иногда встречаются зерна самородной серы в четвертичных суглинках.

Результаты исследований, проведенных на Гаурдакском месторождении, позволяют рекомендовать определение рН,

$Eh$  и  $\Delta Eh$  четвертичных отложений как один из возможных методов поисков экзогенных месторождений самородной серы эпигенетического типа.

### Изотопный состав серы и его поисковое значение

Одной из предпосылок для разработки новых поисковых признаков и методов поисков на самородную серу является изучение изотопного состава природных соединений серы и углерода, исследованию которых посвящен ряд опубликованных в последнее время работ. Исследование изотопного состава стабильных изотопов имело ранее главным образом генетическое направление — изучение природных процессов. Первое сообщение о возможности применения соотношения стабильных изотопов серы и углерода в качестве прямых поисковых и прогнозных признаков на месторождения самородной серы было сделано П. М. Мурзаевым (1964).

При изучении изотопного состава серы пород и минералов Гаурдака с целью принципиального решения вопроса о наличии или отсутствии на месторождении «нормальных, тяжелых и легких» сульфатов и серы, в первую очередь нами исследовались ангидриты вмещающей толщи, сера и сульфаты из серных залежей гор. *F*. Чтобы избежать разброса данных, обусловленного узко локальными природными процессами, анализировали групповые пробы, составленные из нескольких образцов.

На Гаурдакском месторождении широко развито огипсование серных руд. Вторичные гипсы встречаются в виде корок и налетов в горных выработках, друз кристаллов различного габитуса в жеодах, мелко- средне- и крупнокристаллических агрегатов разноориентированных кристаллов. Пластинчатые вторичные гипсы распространены также на дневной поверхности и приурочены в основном к зонам глубинных разрывных нарушений. Среди измененных пород «квасцовой шляпы» выветривания (I участок) часто встречается вторичный гипс в виде отдельных кристаллов, прожилков или волокнистых агрегатов.

На месторождении распространен также целестин, приуроченный в основном к маломощному целестин-кальцитовому пропластку, залегающему в подошвенной части ангидритового горизонта гаурдакской свиты. Встречается целестин как в подошве рудных тел залежей гор. *F*, так и за пределами рудных полей, обнажаясь на дневной поверхности в сводовой части Гаурдакского поднятия, т. е. он распространен более широко, чем самородная сера.

Изотопный состав серы Гаурдакского месторождения

Минерал, место взятия	№ пробы	$\text{SO}_4^{2-}$ , $\delta, \text{S}_{34}, \text{‰}$	$\text{S}^\circ, \delta \text{S}_{34},$ $\text{‰}$
Ангидрид вмещающей толщи	1220	+13,4	—
То же	1221	+15,9	—
Серные руды залежей гор. F	1224, 1227	+41,7	+3,6
То же	1225, 1228	+25,6	+3,5
» »	1226, 1229	+39,9	-7,1
» »	1231		+1,4
Субтерральные отложения	1261, 1230	+14,6	-7,4
Вторичные гипсы сероносных залежей гор. F	1235	+1,3	—
То же	1238	+3,3	—
» »	1239	+8,1	—
» »	1240, 1233	+5,8	-20,6
Вторичные гипсы, встречающиеся на дневной поверхности	1244	+5,0	—
То же	1242	+14,5	—
» »	1243	+16,7	—
» »	1262	+34,8	—
» »	1245, 1232	+41,5	+3,4
Целестин из подошвенной части серных залежей гор. F	1251	+29,2	—
То же	1252	+27,8	—
Целестин из обнажений на дневной поверхности	1253	+25,1	—

Вопрос об использовании перечисленных выше минералов в качестве поисковых признаков решался путем изучения изотопного состава серы, входящей в состав этих минералов (см. таблицу).

Ангидриты гаурдакской свиты имеют довольно однородный изотопный состав серы, который хорошо согласуется с изотопным составом серы юрских эвапоритов (Олт, Қалп, 1961). Таким образом, данные по изотопному составу подтверждают нормальное хомогенное происхождение ангидритовой толщи Гаурдака.

Сульфаты из серных руд залежей гор. F показывают обогащение изотопом  $\text{S}^{34}$  по сравнению с первичными ангидритами, а самородная сера — изотопом  $\text{S}^{32}$ , что подтверждает современную точку зрения на образование серных руд залежей гор. F в результате биохимической редукции первичных сульфатов до сероводорода и его последующего окисления до самородной серы.

Изотопный состав скрытокристаллической серы субтерральных отложений аналогичен составу явнокристаллической серы руд залежей гор. *F*, в то время как сульфаты этих отложений имеют такой же изотопный состав, как и первичные ангидриты. Можно предположить, что скрытокристаллическая сера в субтерральных отложениях образовалась за счет газообразного сероводорода, мигрирующего от обводненных частей сероносных залежей к карстовым полостям по тектонически ослабленным зонам.

Окисление сероводорода до сульфата и серы не сопровождается существенным сдвигом в изотопных отношениях серы, и образующийся сульфат будет иметь тот же изотопный состав серы, что и сера исходного сульфида или элементарная сера (Виноградов, 1967). Поэтому вторичный гипс (обр. 1235), осаждающийся из кислых капежей в горных выработках и являющийся явным продуктом окисления самородной серы, обогащен изотопом  $S^{32}$ , т. е. имеет изотопный состав, соответствующий самородной сере, и представляет собой, таким образом, «легкий сульфат».

Изотопный состав серы гипсов в жеодах говорит о явном участии в образовании этих минералов сульфат-ионов, возникших при окислении серы.

Различие в изотопном составе серы исходных сульфатов и производной от них элементарной серы составляет около 15‰. Это соответствует обычно наблюдаемому разделению изотопов в процессе одноактного восстановления сульфатов. Можно предположить случаи, когда один и тот же объем серы неоднократно участвует в процессах восстановления — окисления. В зонах разгрузки подземных вод часто наблюдаются признаки узкой зональности проявления восстановительных и окислительных реакций. В результате изотопный эффект, проявляющийся в единичном акте сульфатредукции, может умножаться. По-видимому, с подобным процессом связано значительное обогащение изотопом  $S^{32}$  хлопьевидной серы из включений в кристаллах гипса. Одновременно в зоне локального восстановления в условиях ограниченного запаса сульфатов проявляется значительное обогащение остаточного сульфата тяжелым изотопом серы. В результате изотопный состав сульфатной серы, встречающейся на дневной поверхности, изменяется в значительной области ( $\delta S^{34}$  от 5,0 до 41,5‰).

Вторичные гипсы «квасцовой шляпы» имеют разный генезис. Одни из них образовались при окислении самородной серы (обр. 1244), другие связаны с растворением и переотложением первичных гипсов и ангидритов гаурдакской свиты (обр. 1242, 1243).

Пластинчатые гипсы (обр. 1262, 1245), распространенные

на дневной поверхности и приуроченные в основном к зонам разрывных нарушений, развитых на глубине, значительно обогащены изотопом  $S^{34}$ , что свидетельствует об их кристаллизации из растворов сульфатов, оставшихся после глубоко прошедшей сульфатредукции.

Довольно однородный изотопный состав серы характерен для целестинов. Он занимает промежуточное значение между первичными ангидритами и остаточными сульфатами серных руд и говорит об образовании целестина в начальные стадии сульфатредукции, что хорошо согласуется с положением целестина в геологическом разрезе.

Из приведенного материала следует, что обнаружение сульфатов, обогащенных изотопом  $S^{34}$ , свидетельствует об интенсивном процессе сульфатредукции, в то время как легкие сульфаты могут свидетельствовать о прошедших здесь процессах окисления самородной серы. Таким образом, *изучение изотопного состава сульфатной серы может служить предпосылкой для поисков залежей самородной серы.* Изотопные анализы сульфатных пород необходимо использовать при составлении прогнозных карт и проведении минералогеохимических поисков на экзогенные месторождения самородной серы.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Виноградов В. И. Распределение изотопов серы в минералах рудных месторождений.— В кн. «Изотопы серы и вопросы рудообразования». Изд-во «Наука», 1967.
- Гуревич М. С., Померанц Л. Б., Поспелов Л. П. Биогидрохимическая аномалия Гаурдакского серного месторождения.— В кн. «Доклады отделений и комиссий Географ. об-ва СССР», вып. 2, 1967.
- Мурзаев П. М. О новых поисковых признаках месторождений серы.— Сов. геология, 1964, № 5.
- Олт В. У., Калп Дж. Л. Геохимия изотопов серы.— В кн. «Новости зарубежной геологии», вып. 27. Л., Изд-во ВСЕГЕИ, 1961.
- Римский-Корсаков Е. В. Поверхностная газовая съемка — метод поисков месторождений самородной серы.— В кн. «Геохимические методы поисков нефтяных и газовых месторождений (Труды сов. по геохим. методам). Изд-во АН СССР, 1959.
- Седлецкий В. И. Новые данные по тектонике Гаурдак-Кугитангского района.— Труды Гос. произв. геол. комитета ТуркмССР, 1964, вып. 2.
- Соколов А. С., Отрешко А. И. Краткое методическое руководство по прогнозу месторождений самородной серы среди осадочных образований. Казань, 1968.

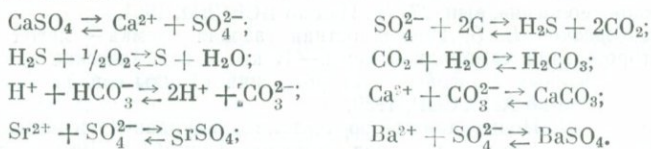
**О МЕТАСОМАТИЧЕСКОЙ ПРИРОДЕ  
СОВРЕМЕННЫХ ПРОЦЕССОВ СЕРООБРАЗОВАНИЯ  
НА ГАУРДАКСКОМ СЕРНОМ МЕСТОРОЖДЕНИИ**

*Г. А. Беленицкая*

Комплексные литологические, гидрогеохимические и микробиологические исследования системы вмещающие горные породы — подземные воды, проведенные на Гаурдакском серном месторождении с 1962 по 1968 г. под руководством М. С. Гуревича (Гуревич и др., 1967; Померанц, 1968; Беленицкая, 1968<sup>1,2</sup>, 1969) позволили с различных точек зрения осветить характер взаимоотношений между минералами вмещающих пород и подземными водами.

Литологическим изучением взаимодействия между минералами вмещающих пород и серных руд, проводившимся на Гаурдакском серном месторождении В. Д. Коганом (1961), Я. К. Писарчик, И. С. Лазаревым (1967) и нами (Беленицкая, 1968<sup>1</sup>), установлены четкие признаки метасоматического замещения ангидритов исходных пород минералами, находящимися в парагенезисе с серой (гипсом, серой, кальцитом, целестином, баритом и т. д.). Первичные карбонаты (кальцит, доломит), по нашим наблюдениям, в ходе метасоматических преобразований не участвуют.

На основании физико-химических расчетов и микробиологических показателей в разрезе месторождения выделена зона (Беленицкая, 1968<sup>1</sup>), в условиях которой вероятно активное развитие в настоящее время процессов: 1) растворения  $\text{CaSO}_4$ , 2) осаждения  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{SrSO}_4$ ,  $\text{BaSO}_4$ ; 3) замещения  $\text{CaSO}_4$  соединениями  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{SrSO}_4$ ,  $\text{BaSO}_4$  4) образования самородной серы, т. е. именно здесь вероятно осуществление реакций, ведущих к формированию минерального парагенезиса самородной серы (Уклонский, 1940; Юшкин, 1968, и др.), а именно:



Комплекс процессов, намеченных для зоны, расположенной гипсометрически ниже, соответствует установленным литологическими исследованиями преобразованиям пород начальной (дорудной) стадии. Это свидетельствует о закономерном характере последовательной смены процессов в пространстве и во времени.

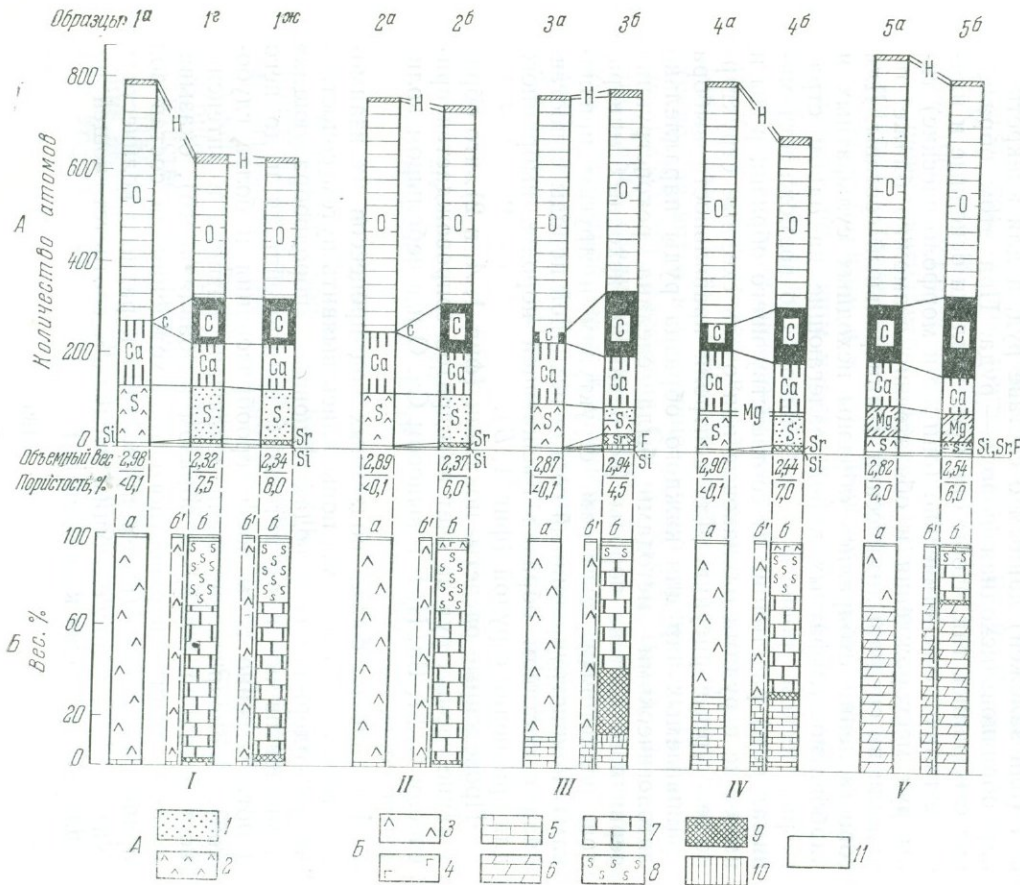
Наличие химического взаимодействия в системе вмещающие породы — подземные воды с формированием в результате этого взаимодействия минерального парагенезиса серных

руд при одновременном преобразовании химического состава подземных вод подтверждается также сопоставлением балансов привноса — выноса вещества, сделанных отдельно для вод и для пород.

Для пород расчет баланса привноса — выноса вещества в процессе преобразования первичной сульфатной породы в серную руду был произведен по атомно-объемному методу, разработанному В. А. Рудником (1962), с учетом рекомендаций В. Г. Боголепова (1967) о выборе объектов для сопоставления. В соответствии с этими рекомендациями и для исключения главным образом влияния неоднородности состава исходных пород на результаты расчета баланса наши расчеты производились не по усредненным для месторождения (или залежей) данным о составе руд, а для конкретных пар образцов: исходная порода — руда. При этом образцы руд отбирались так, чтобы они представляли основные и наиболее типичные генетические (они же и морфологические) типы руд месторождения и обязательно возможно ближе отражали их средний химический и минеральный составы. Для сопоставления отбирались образцы исходных сульфатных и карбонатно-сульфатных пород, залегающие на одном стратиграфическом уровне и на небольшом (по возможности минимальном) расстоянии от соответствующего образца руды и имеющие с рудами одинаковые или очень сходные структурно-текстурные рисунки. Для контроля правильности выбора сравниваемых пар для каждого образца руды параллельно литологическими методами была сделана реконструкция первичного состава породы (по реликтам исходных минералов, реликтовым текстурам, структурам и другим признакам). Реконструированный состав исходной породы сопоставляли с составом образца вмещающей породы, выбранного для сравнения с рудой (фиг. 1, Б).

Проведенные расчеты показали (фиг. 1, А, и 2), что образование серных руд за счет ангидритов сопровождается привносом С, Sg, Ва, Н, F и выносом Са, О и в небольшом количестве серы.

Влияние на состав подземных вод процессов их взаимодействия с породами мы попытались выявить путем сопоставления содержания в водах основных «породообразующих» компонентов после их активного взаимодействия и до него (соответственно воды зоны серообразования и более глубокой). Предварительно была исключена разница в интенсивности влияния (главным образом разбавляющего), оказываемого водами поверхностного происхождения на состав вод сравниваемых зон (путем приведения к равным количествам  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$  и с последующим введением соответствующей поправки для других компонентов).



Фиг. 1. Диаграмма абсолютного привноса—выноса вещества при образовании различных типов метасоматических серных руд. Расчет по атомно-объемному методу на стандартный геометрический объем 10 000 Å

1 — сера элементарная; 2 — сера сульфатов; 3 — ангидрит; 4 — гипс; 5 — известняк первичный; 6 — доломит первичный; 7 — кальцит вторичный; 8 — сера самородная; 9 — целестин и барит; 10 — флюорит; 11 — кварц, халцедон, кварцин

А — расчет по атомно-объемному методу; Б — минеральный состав; а — первичные породы; б — метасоматические серные руды; б' — предполагаемый (реконструированный по литологическим показателям) состав пород до их метасоматического преобразования

I — ангидрит → серные руды → сетчатые руды (дисперсные);

II — ангидрит → серная руда тонкослоистая (дисперсная);

III — известняково-ангидритовая порода с линзовидно-пятнистой текстурой → целестино-кальцитовая порода с серой и флюоритом;

IV — известняково-ангидритовая порода с пятнистой текстурой → серная руда (тип вкрапления);

V — ангидрито-доломит с пятнистой текстурой → кальцит-доломитовая порода с вкрапленной серой

Проведенное сопоставление показало, что по мере взаимодействия с породами осуществляется привнос в воды Ca, S (в виде иона  $SO_4^{2-}$ ) и вынос  $C_{орг}$ , S, Ba<sup>1</sup>.

При сравнении полученных результатов наметилась следующая закономерность: компоненты, убывающие в водах (C, Sг и Ba), привносятся в породы (фиксируются в них) и, наоборот, компоненты, выносимые из пород (Ca, S), включаются в состав вод, привносятся в них. Это подтверждает наличие химического взаимодействия между породами и водами и взаимное изменение их состава в процессе такого взаимодействия.

Для выяснения механизма обменных реакций между породами и подземными водами мы попытались рассмотреть исследуемую систему порода—вода с точки зрения основных положений теории метасоматоза, разработанных применительно к гипогенным условиям (Линдгрэн, 1934; Коржинский, 1953 и др.; Наковник, 1949 и др.; Казицин, 1962 и др.). Ряд моментов позволяет, по нашему мнению, считать, что основным путем осуществления рассматриваемых процессов является метасоматическое замещение одних минералов другими.

В пользу этого могут свидетельствовать следующие данные.

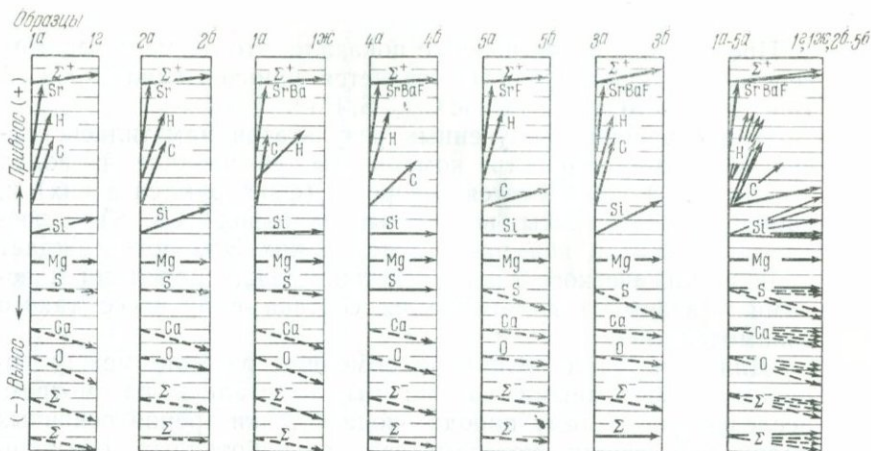
1. В рассматриваемой системе происходит взаимодействие между компонентами породы и подземными водами, при котором имеют место процессы одновременного растворения одних соединений и осаждения других. Эти процессы ведут к замещению одних минералов породы другими с изменением состава пород. Наиболее вероятным путем осуществления взаимодействия между компонентами пород и вод является ионный обмен.

2. Породы (исходные ангидриты и замещающие их серные руды) представляют собой твердое геологическое тело, сохраняющее свой объем.

3. Пористость пород закономерно изменяется (возрастает) от исходных сульфатоносных пород к серным рудам по мере роста интенсивности преобразования (см. фиг. 1).

Пустотность неизмененных исходных пород очень мала и представлена капиллярными порами, размер которых, как правило, не более нескольких микрон. У ангидритов суммарная пористость не превышает величины порядка 0,1% от объема породы; у смешанных карбонатно-сульфатных пород она несколько выше, но также (до начала их преобразования) очень мала (обычно не больше 1,0%). По мере проявления в породах процессов преобразования их суммарная

<sup>1</sup> Исходных данных о содержании в водах F недостаточно для сопоставления; изменение содержания в водах H и O не может быть учтено.



Фиг. 2. Диаграмма относительного прироста — выноса вещества в процессе метасоматического замещения сульфатонесущих пород серными рудами

Масштаб: 1 деление = 20%

пустотность, а также и размер пустот последовательно возрастают, достигая в нацело преобразованных породах (серных рудах) в среднем 7—8%. Таким образом, процессы преобразования сульфатных пород в серные руды связаны с изменением соотношения твердой фазы и пористости (в остающемся неизменным геологическом объеме породы) в пользу последней. Однако образующаяся пористость является генетическим звеном самого процесса (не предшествует ему), а для такой пористости теория метасоматоза не исключает и значительно более высоких величин: до 15—25% (Наковник, 1958, и др.), а иногда даже до 50% (Набоко, 1963).

Следует отметить, что рост суммарной пустотности при наличии пересыщенности вод по отношению к определенным компонентам породы предопределяет и возрастание относительной роли процессов осаждения соответствующих компонентов в пустотах (т. е. роли осадочных минералов) по сравнению с замещением. Это также хорошо согласуется с литологическими наблюдениями, которые свидетельствуют, что, чем больше преобразована порода, тем сильнее в ней, помимо собственно метасоматического замещения, проявляются процессы выполнения минералами пустот (т. е. помимо псевдоморфизации — процессы замещения с переотложением, по терминологии Д. П. Григорьева, 1961) при сохранении, однако, за процессами выполнения лишь подчиненной роли (относительное содержание в разрезе серных залежей месторождения руд типа выполнения, даже при их максимальном развитии, обычно не превышает 20—30%).

4. Компоненты горной породы, находящиеся в настоящее время в заполняющем ее пустоты растворе, составляют лишь ничтожно малую часть от твердой фазы: от нескольких тысячных до нескольких десятых весовых частей процента.

Следовательно есть основания полагать, что и на современном этапе процессы метасоматического замещения одних минералов другими играют определяющую роль в ходе преобразования сульфатных пород в серные руды.

Из изложенного можно сделать следующие выводы:

1) в настоящее время между подземными водами и вмещающими сульфатными породами происходит химическое взаимодействие (при активном участии бактерий круговорота серы);

2) общий вынос ряда компонентов из пород в процессе такого взаимодействия соответствует привносу тех же компонентов в подземные воды, что подтверждает преобразование химического состава тех и других в процессе их взаимодействия;

3) растворимым или замещаемым компонентом исходных пород является ангидрит при инертности первичных карбонатов;

4) в процессе такого взаимодействия возможно образование комплекса соединений, соответствующих составу основных минералов парагенезиса самородной серы (сера, кальцит, целестин, барит и др.);

5) образование этих соединений происходит путем избирательного замещения сульфата кальция;

6) течение всех процессов в значительной степени осуществляется метасоматическим путем;

7) зональность подземных вод проявляется в зональности развития процессов в современном гидрогеохимическом разрезе и соответствует стадийности в характере преобразования пород.

Таким образом, в современном разрезе месторождения имеют место именно те процессы, которые привели к формированию минерального парагенезиса самородной серы и образованию серных залежей, а следовательно, рост серных залежей в условиях выделенной зоны продолжается и в настоящее время.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Беленицкая Г. А. 1. Современные гидрогеохимические процессы на Гаурдакском серном месторождении.— Докл. АН СССР, 1968, 183, № 6.
- Беленицкая Г. А. 2. Древние погребенные долины Средней Азии и связь с ними процесса серообразования.— Материалы рабочего совещания по прогнозу месторождений самородной серы в осадочных образованиях. Казань, 1968.

- Беленицкая Г. А.* Палеогеоморфологический и гидрогеохимический критерии сероносности сульфатоносных толщ.— Докл. АН СССР, 1969, 184, № 6.
- Боголепов В. Г.* Роль текстурно-структурного фактора при установлении баланса вещества метасоматического минералообразования.— Записки Всес. мин. об-ва, 1967, ч. 94, вып. 1.
- Григорьев Д. П.* Онтогенез минералов. Львов, Изд-во Львовск. ун-та, 1961.
- Гуревич М. С., Померанц Л. Б., Поспелов А. П.* Биогидрохимическая аномалия Гаурдакского серного месторождения.— Вопросы гидрогеологии и инженерной геологии, 1967, № 2.
- Казичын Ю. В.* Энергетика постмагматических процессов.— Петрографический сб. ВСЕГЕИ, № 3, 1962.
- Коган В. Д.* К вопросу о взаимоотношении гипса и самородной серы.— Мин. сб. Львовск. гос. ун-та, 1961, № 15.
- Коржинский Д. С.* Очерк метасоматических процессов.— В кн. «Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождениях. Изд-во АН СССР, 1955.
- Лазарев И. С.* Продуктивные отложения Гаурдакского месторождения серы.— Изв. АН ТуркмССР, серия физ.-техн., хим. и геол. наук, 1967, № 2.
- Линдгрен В.* Минеральные месторождения. ОНТИ НКТП СССР, 1934.
- Набоко С. И.* Гидротермальный метаморфизм пород в вулканических областях. Изд-во АН СССР, 1963.
- Наковник Н. И.* Метасоматическое минералообразование и закон равных объемов.— Записки Всес. мин. об-ва, 1949, ч. 78, вып. 4.
- Наковник Н. И.* Определение количественного изменения вещества при гидротермальном метаморфизме.— Записки Всес. мин. об-ва, 1958, ч. 87, вып. 4.
- Померанц Л. Б.* Микробиологические процессы в подземных водах Гаурдакского серного месторождения.— Докл. АН СССР, 1968, 179, № 4.
- Рудник В. А.* Определение количественного изменения вещества при метасоматических процессах.— Записки Всес. мин. об-ва, 1962, ч. 91, вып. 6.
- Уклонский А. С.* Парагенезис серы и нефти. Изд-во Узб. фил. АН СССР. Ташкент, 1940.
- Юшкин Н. П.* Минералогия и парагенезис самородной серы в экзогенных месторождениях. Изд-во «Наука», 1968.

# ВУЛКАНОГЕННЫЕ МЕСТОРОЖДЕНИЯ САМОРОДНОЙ СЕРЫ

## ГЕОХИМИЯ И МИНЕРАЛОГИЯ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ВУЛКАНОГЕННОЙ СЕРЫ

А. Ю. Леин

Большинство известных месторождений и серопроявлений вулканогенного типа связано с зонами современного или неоген-четвертичного вулканизма и располагается в пределах Тихоокеанского вулканического пояса (Власов, 1965). Наиболее значительные из них приурочены к вулканическим зонам внутренних дуг, а в их пределах — преимущественно к областям развития эффузивов гиперстеновой серии. Это обстоятельство связывают обычно с высоким общим содержанием серы в поствулканических продуктах андезитового вулканизма (Mukaiyama, 1959), характерного для внутренних дуг.

Источником самородной серы в месторождениях вулканогенного типа служат вулканические газы.

Таблица 1

### Классификация месторождений серы вулканического типа

Глубина формирования	Тип месторождения	Форма залежей	Ориентировочные запасы серы, т
<i>Поверхностные</i>			
Месторождения, образованные на земной поверхности	Сублимационный	Линзовидная, гнездовая	До десятков тысяч
	Кратерно-озерный	Пластообразная линзовидная	Десятки — сотни тысяч до миллиона
<i>Приповерхностные</i>			
Месторождения, образованные в приповерхностной зоне (на глубине до 300 м)	Импрегационно-метас матический	Пластообразная, штокверковая, линзовидная	Сотни тысяч — миллионы

Таблица 2

## Химический состав гидротермально измененных пород, относящихся к метасоматической зональности камчатского и курильского типов

Компоненты	Месторождение Малетойваям, камчатский тип					Месторождение Новое, курильский тип					
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
SiO <sub>2</sub>	83,74	35,24	47,74	63,16	55,01	93,43	59,42	78,23	76,52	52,4	53,68
TiO <sub>2</sub>	1,38	—	—	0,71	0,62	1,07	0,96	0,91	0,84	0,84	0,46
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,41	15,17	14,21	16,83	17,74	0,14	0,17	6,33	18,11	23,12	23,04
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sub>общ</sub>	0,67	5,43	4,13	4,21	5,83	0,12	0,09	1,41	1,38	6,14	5,42
MnO	—	—	—	0,02	0,07	—	—	—	—	—	—
CaO	0,03	0,63	1,46	4,07	8,34	—	—	—	0,47	5,18	7,12
MgO	—	0,32	0,52	2,96	4,11	—	—	—	—	1,11	2,89
Na <sub>2</sub> O	0,31	0,70	0,83	0,62	2,64	—	—	0,64	—	3,22	3,17
K <sub>2</sub> O	0,52	3,44	2,11	0,89	1,13	—	—	1,83	—	0,14	0,32
+ H <sub>2</sub> O } — H <sub>2</sub> O }	3,16	6,13	6,32	5,43	4,15	—	—	—	—	5,01	3,02
SO <sub>3</sub>	4,12	15,72	—	Сл.	—	0,28	0,21	5,91	—	—	—
S <sub>эл</sub>	1,31	17,66	21,44	0,17	—	3,02	38,34	4,32	1,30	1,06	—
Сумма	100,60	100,44	98,76	99,07	99,64	98,06	99,19	99,58	98,62	98,28	99,12

Анализы выполнены в центральной аналитической лаборатории Гос. ин-та горно-химич. сырья.

Анализируемые образцы: 1 — монокварцит; 2 — серно-сульфидно-алунитовый кварцит; 3 — каолинитовый кварцит; 4 — монтмориллонитизированная порода; 5 — неизменная порода; 6 — моноопалит; 7 — серный кварцит (опалит); 8 — алунитовый кварцит; 9 — каолинитовый кварцит; 10 — монтмориллонитизированная порода; 11 — неизменная порода.

Классификация вулканогенных месторождений самородной серы дана в табл. 1.

Наибольший промышленный интерес представляют импрегнационно-метасоматические месторождения. Сера здесь образуется в зоне смешения вулканических серо-содержащих газов с метеорными водами, т. е. в условиях небольших глубин. Глубина залегания рудных тел соответствует нижней границе циркуляции поверхностных вод в эпоху рудообразования и не превышает 150—300 м (Mukaiyama, 1958). Залежи серы приурочены к полям гидротермально измененных пород формации вторичных кварцитов.

Изучение вещественного состава этих пород в районах серных месторождений позволило нам выделить два типа метасоматической зональности — курильский и камчатский. В табл. 2 и 3 приведены химический состав пород и их сравнительная характеристика. Химизм изменения пород (см. табл. 2) в обоих случаях заключается в сочетании выноса в определенной последовательности одних веществ (Ca, Mg, Na, K, Al, Fe, Si и Ti) с одновременным привнесом других, в основном воды и серы.

Содержание последних уменьшается в направлении от рудоподводящего канала или центра минерализации.

Таблица 3

Сравнительная характеристика гидротермально измененных пород зональностей курильского и камчатского типов

Курильский тип	Камчатский тип
<p>Значительная мощность серных опалитов (кварцитов), составляющих центральную минеральную фацию зональности</p> <p>Строгая локализация алуниита в алуниитовой фации в разрезе измененных пород. Небольшая мощность алуниитовых кварцитов</p> <p>Приуроченность самородной серы к зоне серных кварцитов. Высокое содержание серы (около 30%) в этой зоне и низкое (5—10%) — в алуниитовых и каолинитовых кварцитах</p>	<p>Фация серных кварцитов (маломощная или полностью отсутствует)</p> <p>Широкое развитие алуниита в разрезе измененных пород (от монокварцитов до каолинитовых кварцитов)</p> <p>Приуроченность самородной серы к зонам алуниитовых и каолинит-алуниитовых пород. Содержание серы в среднем около 20%</p>

Причины отмеченных выше различий (см. табл. 3) в зональности измененных пород на серных месторождениях пока еще не совсем понятны.

По мнению В. М. Еркина (1969), эти различия вызваны главным образом структурными и гидрогеологическими особенностями месторождений. Им выделяется два типа серного оруденения: залежи бессульфидных серных кварцитов (соответствующие, по нашему подразделению, месторождениям

с зональностью курильского типа) и сульфидно-серных кварцитов (соответствующие, по нашему подразделению, месторождениям с зональностью камчатского типа).

Бессульфидные серные опалиты образуются, по мнению этого автора, в присводовых частях вулканов выше уровня грунтовых вод. Здесь в «безводной зоне» серосодержащие газы  $SO_2$  и  $H_2S$  слабо разбавляются водой. Формирующиеся при этом ультракислые растворы выщелачивают все компоненты руд, в том числе Fe и Al.

Месторождения сульфидно-серных руд образуются около подножья вулканов в условиях водообильности. Серосодержащие эманации здесь сильно разбавляются водой, рудообразующие растворы менее кислые, Fe и Al не выносятся из пород.

Нам представляется, что имеется по крайней мере две причины, из-за которых нельзя основываться на критерии «сульфидности» руд для генетического разделения импрегнационно-метасоматических залежей серы.

1. Образование самородной серы всегда происходит вблизи границы восстановительных и окислительных условий; поэтому самородная сера и сульфиды железа чаще всего присутствуют в одних и тех же породах. Существенный сдвиг в сторону окислительной обстановки способствует образованию элементарной серы и «противопоказан» образованию сульфидной. Поэтому бессульфидные серные руды всегда содержат значительно больше самородной серы, чем сульфидные. Довольно часто бессульфидные серные кварциты с содержанием 25—30% серы располагаются среди сульфидно-серных руд (скв. 8, 16 и другие Малетойвьямского месторождения).

2. Сульфиды железа могут не обнаруживаться в серных кварцитах вследствие процессов окисления серных залежей, при которых процесс выщелачивания сульфидной серы опережает, как правило, процесс выщелачивания элементарной серы (Лейн, Иванов, 1970). Особенно это характерно для руд месторождения Ветроваяя, западного участка месторождения Нового и других, вскрытых процессами эрозии. Интенсивное характерное обеление пород и пористость серных кварцитов в этом случае в большей мере вызывается, по-видимому, экзогенными процессами сернокислотного выщелачивания, а не первичными процессами, связанными с действием ультракислых глубинных растворов (Гриненко, Иванов, Лейн, 1968). Таким образом, еще один характерный признак месторождений бессульфидных серных кварцитов (Еркин, 1969) — интенсивное обеление пород — также не может считаться убедительным при разделении месторождений на два генетических типа. В участках сульфидно-серных залежей, подвергшихся эрозии, также наблюдается обеление пород, а

в ультракислых условиях даже разложение их до бесструктурной массы (Леин, Иванов, 1970).

Относительно однозначное заключение о происхождении месторождений Камчатского и Курильского типов можно ожидать при изучении изотопного состава серусодержащих минеральных компонентов пород, но работы в этом направлении только начинаются.

В настоящее время при помощи изотопного анализа удалось установить, что в образовании самородной серы Малейской месторождения ведущая роль принадлежит процессам окисления  $H_2S$  кислородом метеорных вод, поскольку величина  $\delta S^{34}$  самородной серы близка к соответствующим значениям для сульфидов железа и составляет около  $-5\%$ . Сера алунитов из серносульфидных алунитовых кварцитов обогащена тяжелым изотопом ( $\delta S^{34} = +27,6\%$ , что определенно говорит об образовании этого минерала за счет окисленных сернистых газов (Гриненко и др., 1969).

Исходя из этих данных, мы предполагаем, что интенсивную алунизацию пород и наличие в связи с этим двух типов зональности можно связывать с газовым составом загрязненной магмы: при резком преобладании в ее составе  $H_2S$  возникает зональность Курильского типа (значения изотопного состава самородной, сульфидной и сульфатной серы должны быть «легкими» и близкими между собой); если в составе газов присутствует много  $SO_2$ , образуется зональность Камчатского типа (значения изотопного состава самородной и сульфидной серы «легкие», серы алунита «тяжелые»). Задачей дальнейших работ в этом направлении должно быть более детальное изучение изотопного состава серусодержащих минералов в образцах из хорошо геологически охарактеризованных разрезов различных месторождений.

В измененных породах в пределах серных залежей часто происходит неоднократное повторение процесса образования трещин, что приводит к нарушению первоначальной идеальной зональности и развитию сложных систем метасоматических минеральных зон с наложением их друг на друга.

Особенно эти нарушения проявляются в том случае, когда на рудоносной площади или в непосредственной близости от нее находятся экструзивные или субинтрузивные тела. Метасоматическая зональность приобретает при этом некоторые специфические черты. В качестве примера можно привести химический состав гидротермально измененных пород в разрезе месторождения Юбилейного на Камчатке и в разрезе Центрального участка месторождения Нового на о-ве Итуруп (табл. 4).

Характерной особенностью кварцитов этих месторождений является повышенное содержание  $MgO$ , связанное с присут-

## Химический состав гидротермально измененных пород месторождений Юбилейного (Северная Камчатка) и Нового (о-в Итуруп)\*

Компоненты	1	2	3	4	5	6	7	8
S <sub>э</sub> л	4,03	22,46	9,07	1,32	0,61	36,56	10,12	—
SiO <sub>2</sub>	87,60	46,11	60,94	67,16	62,03	48,51	54,88	53,61
TiO <sub>2</sub>	0,92	0,88	1,20	0,76	0,64	0,90	0,51	0,46
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,16	12,58	14,31	17,31	17,47	1,51	17,04	23,04
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,21	1,56	3,61	3,68	4,03	8,52	2,31	5,42
CaO	—	—	Сл.	1,22	5,63	0,32	1,58	7,12
MgO	0,66	1,24	1,63	2,70	2,85	0,95	2,17	2,89
K <sub>2</sub> O	0,56	2,12	1,24	3,47	3,12	0,23	0,10	1,08
Na <sub>2</sub> O	0,33	1,01	0,83	1,54	3,17	0,14	5,58	3,67
SO <sub>3</sub>	0,84	10,92	6,11	Сл.	—	1,24	1,17	—
BaO	—	0,63	Сл.	»	—	—	2,04	—
Сумма . .	100,31	99,51	98,94	99,16	99,55	98,88	97,50	99,29

\* Анализы выполнены в центральной аналитической лаборатории Гос. ин-та горнохимич. сырья.

*Юбилейное:* 1 — монокварцит с серицитом; 2 — алунитовый кварцит с серицитом и серой; 3 — каолинитовый кварцит с серицитом и диккитом; 4 — гидрослюдистый кварцит; 5 — карбонатно-хлоритовый пропилит.

*Новое:* 6 — серный кварцит; 7 — гидрослюдистый кварцит с серой; 8 — неизменный андезит.

ствием практически во всех минеральных фациях тонкочешуйчатых серицитовых минералов и иногда крупночешуйчатых слюд. Кроме того, в составе таких кварцитов, как правило, отсутствует опал и криптокристаллический замутненный кварц, особенно характерный для обычных серусодержащих кварцитов. Все другие минералы руд, исключая кварц, хорошо индивидуализированы. Отсутствуют реликты коллоидных структур. Отмечается присутствие в них высокотемпературных сульфидов (температура образования  $>100^{\circ}\text{C}$ ), содержащих от 1 до 7% As, Sb, Cu, Pb, Zn и др. Встречаются высокоглиноземистые минералы — диккит, диаспор, андалузит, зуннит, минералы эпидот-цоизитовой группы, а из титансодержащих — анатаз, отсутствующий в обычных кварцитах. Серная минерализация в этих рудах крайне неравномерная и беднее, чем в обычных кварцитах.

Заканчивая описание особенностей минерального парагенезиса гидротермально измененных пород типа вторичных кварцитов, следует указать на его большое сходство с мине-

ральным парагенезисом поверхностных гидротермально измененных пород, образующихся на современных сольфатарных полях близ вулканов. Парагенезис поверхностных, главным образом сублимационных руд, связанных с сольфатарными полями, в общих чертах довольно близок парагенезису импрегнационно-метасоматических руд. Основными минералами руд и в этом случае являются сера, опал, сульфиды железа, алунит, каолинит, титансодержащие и другие минералы.

Несколько подробнее следует остановиться на особенностях минерального парагенезиса кратерно-озерных руд, образующихся на дне кратерных котловин, заполненных водой, на вулканах с активной газогидротермальной деятельностью.

Характер минералообразования и осадконакопления в кратерных озерах обусловлен взаимодействием трех основных факторов: 1) интенсивностью поступления серусодержащих газов из донных fumarol (содержание  $H_2S$  в воде кратерных озер 20—70 мг/л, Eh воды = 175—260 мв); 2) химической агрессивностью кислых (pH = 1—3) подогретых вод и 3) сносом кластического и пирокластического материала.

Таблица 5

Химический и минеральный состав сероносных илов кратерных озер  
(в вес. %) \*

Компоненты				Минералы			
	1	2	3		1	2	3
SiO <sub>2</sub>	30,31	51,31	46,34	Сера	35	25	17
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,55	7,82	12,41	Опал	11	34	20
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,70	1,73	2,18	Кварц	6	10	9
CaO	сл	0,81	—	Каолинит	—	+	18
MgO	0,83	0,38	—	Галлуазит	23	—	—
Na <sub>2</sub> O	0,54	0,75	—	Иллит	—	5	—
K <sub>2</sub> O	Отсутст.	1,08	—	Алунит	2	12	14
S <sub>эл</sub>	34,55	25,16	17,02	Гипс	+	2	1
SO <sub>3</sub> общ	6,76	6,78	22,29	Барит	+	1	—
C <sub>орг</sub>	0,59	Отсутст.	Отсутст.	Галотрихит	13	+	—
H <sub>2</sub> O	9,24	4,03	9,26	Ремерит	3	+	2
Сумма	99,07	99,85	99,50	Пирит	+	3	5
				Вулканическое стекло	3	6	9
				Рутил	+	1	1
				Прочие	4	1	4

\* Анализы выполнены в центральной аналитической лаборатории Гос. ин-та горнохимич. сырья.

Илы: 1 — Телага-Бодас, 2 — Горячее (вулкан Эбеко), 3 — Кинящее (вулкан Головинна).

## Минералы вулканогенных серных руд

Минералы	Кратерно-озерные руды	Импрегнационно-метасоматические руды			Минералы зоны окисления
		Курильский тип зональности	Камчатский тип зональности	Осложненная зональность вблизи субэкстрезий и субинтрузий	
Кварц	+++	+++	+++++	+++++	+++
Опал	+++++	+++++	++++	+++	+++++
Халцедон	++	++	++	+++	
Тридимит	+	+++	+++	+++++	
Алувит	++++	+++	+++++	+++++	+++++
Ярозит		+	+	+	++++
Барит	+++	++++	+++	++++	++++
Гипс	+++	+++	+++	+++	++++
Минералы ремири- тового ряда	+++++				+++++
Серная кислота	+++				+++
Пирит	++++	++++	+++++	+++++	
Марказит	+	+++	++++	+++	
Реальгар		++	++	++++	
Халькопирит		++	++	++++	
Молибденит		+++	++	++	
Каолинит	+++++	++	+++++	++++	
Галлуазит	+++++				
Диккит				++++	
Накрит				++++	
Монтмориллонит			+++		
Гидролюды	+++	++++	++	+++++	
Серицит	++			+++++	
Лейкоксен и рутил	+++	++++	+++	+++	
Анатаз				++++	
Диаспор				++++	
Андалузит				+++	
Турмалин				++	
Зуниит				++	
Эпидот				+	
Цоизит				+	
Гюмбелит				+	
Адуляр				+	

Среднее содержание серы в илах колеблется от 25—35%, в небольших озерах с крутыми незадернованными стенками (озера Горячее вулкана Эбеко и Кипящее вулкана Головнина), до 45—55% в крупных озерах с задернованными склонами (озеро Телага Бодас). В первом случае обильный привнос обломков опережает процесс их химического разложения; накапливающиеся грубозернистые осадки сравнительно бедны серой. Во втором случае разложение обломков идет быстрее, чем их привнос; отлагаются тонкозернистые осадки, возрастает роль хемоседиментации и увеличивается содержание серы в илах. Эти и главным образом гидрохимические особенности озер определяют минеральный парагенезис иловых осадков, приведенный в табл. 5. Здесь выделяются четыре генетические группы минералов.

К первой — терригенной — относятся сравнительно устойчивый в кислой среде кварц, а также вулканические стекла, полевые шпаты и пироксены, поступающие в озера в составе обломков при разрушении стенок кратера и при взрывных процессах в соседних кратерах. Минералы второй группы представляют собой продукты подводного выветривания и разложения терригенных минералов. Это — пирофиллит, глинистые минералы типа гидрослюды и др.

Главнейшие минералы руд, образующиеся преимущественно путем хемогенной садки из вод озера, входят в третью группу. Это прежде всего сера и опал, а также каолинит, галлуазит, алунит, сульфиды железа. Наконец, в четвертую группу входят минералы, образующиеся при попадании илов в условия окислительной среды. Например, при падении уровня воды в озере за счет окисления серы и сульфидов образуются галотрихит, ремерит, пиккеренгит и другие сульфаты, гидроокислы железа и пр.

При изучении изотопного состава серы в различных соединениях из илов кратерных озер было установлено, что самородная сера идентична сере сероводорода,  $\delta S^{34}$  которого колеблется в пределах от  $-10$  до  $+10\%$  (Гриненко и др., 1969). Отсюда можно заключить, что самородная сера в илах образуется главным образом в результате реакции окисления  $H_2S$  кислородом. Реакция эта происходит химическим путем без участия микроорганизмов.

В составе серы алунита большая роль принадлежит тяжелому изотопу ( $\delta S^{34}$  от 13,7 до 17,5‰), т. е. источником серы алунита служат окисленные вулканические газы  $SO_2$  и  $SO_3$ , имеющие «тяжелый» изотопный состав серы (Гриненко и др., 1968).

На основании изучения руд различных месторождений

составлена сводная таблица минералов (табл. 6), встречающихся в вулканогенных серных рудах.

Как видно из табл. 6, минералов, составляющих десятки процентов, немного. Отдельные группы составляют акцессорные минералы глиноземных фаций и новообразованные минералы зоны окисления вулканогенных серных месторождений.

## Выводы

1. Минеральный парагенезис вулканогенной серы насчитывает ограниченное количество минералов, построенных в основном из серы, кремния и кислорода, в меньшей мере — из железа и алюминия.

2. Выделяется шесть главных типов парагенезисов вулканогенной серы:

I — серный (сублимационные руды, серные потоки и др.);

II — серно-кварцевый или серно-опаловый (все типы руд, в том числе руды зоны окисления месторождений);

III — серно-кварцевый с сульфидами (все типы руд);

IV — серно-кварц-алунитовый с сульфидами (преимущественно импрегнационно-метасоматические руды);

V — серно-кварц-глинистый (импрегнационно-метасоматические и кратерно-озерные руды);

VI — серно-кварц-слюдистый (импрегнационно-метасоматические руды).

3. Формирование месторождений вулканогенных серных руд происходит в кислой среде с  $pH=1-4$  и при низких температурах ( $\sim 100^\circ C$ ).

4. В этих условиях геохимическое преобразование окисленных ( $SO_2$  и  $SO_3$ ) и восстановленных ( $H_2S$ ) серных соединений идет параллельно: из первых образуется алунит, из вторых — самородная сера и сульфиды железа.

5. Контаминация исходной магмы, видимо, приводит к обогащению ее в одних случаях преимущественно восстановленными соединениями серы, в других — окисленными.

6. Существование камчатского и курильского типов зональности гидротермально измененных пород в районах серных залежей связано, на наш взгляд, с различным составом газообразных продуктов вулканической деятельности. При высоком содержании  $SO_2$  в газах формируются интенсивно алунитизированные гидротермально измененные породы с невысоким содержанием серы — зональность камчатского типа. При преобладании в газах  $H_2S$  формируются богатые безалунитовые серные кварциты (курильский тип зональности).

- Власов Г. М.* Происхождение зонального строения Тихоокеанского рудного пояса на примере Курило-Камчатской дуги.— В кн. «Проблемы генезиса руд» (Докл. сов. геол. на XXII сессии МГК). Изд-во «Недра», 1965.
- Гриненко В. А., Иванов М. В., Лейн А. Ю.* Влияние микробиологических процессов на изотопный состав серы некоторых минералов зоны окисления.— Докл. АН СССР, 1968, 183, № 1.
- Гриненко В. А., Иванов М. В., Лейн А. Ю.* Экзогенный круговорот серы в областях активного вулканизма.— В кн. «Вулканизм, гидротермы и глубины земли». Петропавловск-Камчатский, Дальневост. кн. изд-во, 1969.
- Еркин В. М.* Фациальные разновидности сероносных вторичных кварцитов.— Докл. АН СССР, 1969, 184, № 5.
- Иванов М. В., Гриненко В. А., Лейн А. Ю.* Экзогенное образование серной кислоты на fumarольных полях вулканов Курильских островов.— Геохимия, 1968, № 11.
- Лейн А. Ю., Гриненко В. А., Иванов М. В.* Современное образование серосодержащих илов в кратерных озерах.— В кн. «Вулканизм, гидротермы и глубины земли». Петропавловск-Камчатский, Дальневост. кн. изд-во, 1969.
- Лейн А. Ю., Иванов М. В.* Процессы окисления на вулканогенных месторождениях самородной серы Курило-Камчатского района.— В сб. «Кора выветривания», № 11. Изд-во «Наука», 1970.
- Mukaiyama H.* Deepness of deposits in of sulfur.— Min. Geol., 1958, 8, N 28.
- Mukaiyama H.* Genesis of sulfur deposits in Japan.— J. Fac. of Sci., Univ. of Tokyo (supplement). Sec II. 1959, 2.

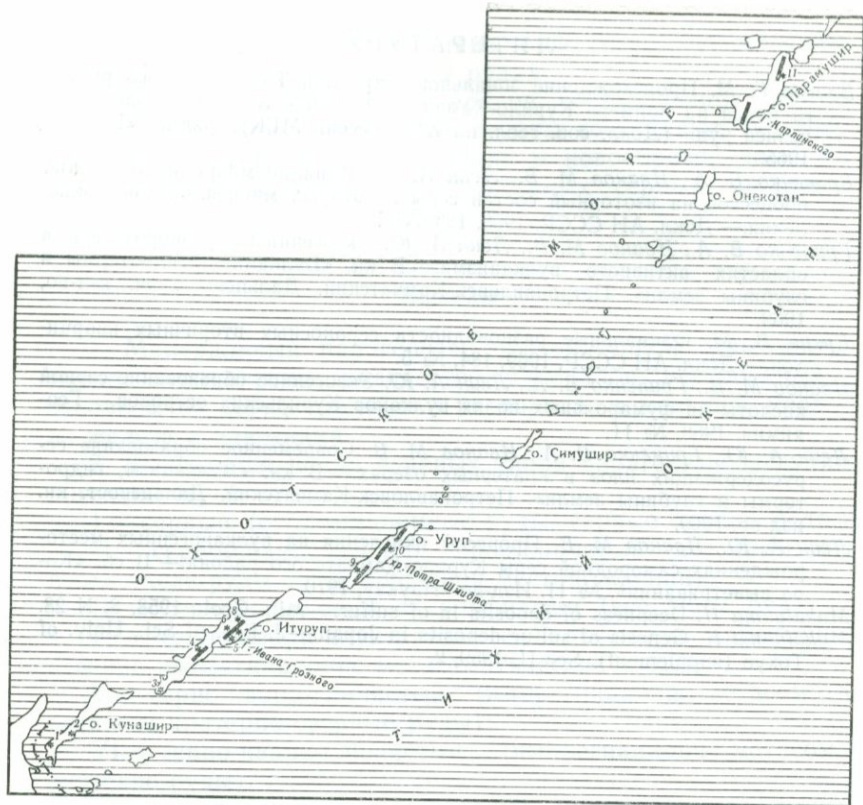
## ВУЛКАНОГЕННЫЕ СЕРНЫЕ РУДЫ КУРИЛЬСКИХ ОСТРОВОВ

(геология, петрография, условия образования)

*В. С. Знаменский*

Вулканогенные серные руды в последнее время привлекают внимание исследователей в связи с острым дефицитом сернокислотного сырья на Дальнем Востоке. В настоящем сообщении сделана попытка обобщения геолого-петрографических особенностей серных руд Курильских островов на основе новых данных, полученных автором за период 1961—1969 гг., и анализа литературы. Основными объектами изучения явились 11 наиболее типичных месторождений и проявлений самородной серы, расположенных на четырех крупных островах Большой Курильской гряды: Кунашире, Итурупе, Урупе и Парамушире (фиг. 1).

Курильские острова Большой гряды сложены преимущественно вулканогенными породами и продуктами их разру-



**Фиг.1.** Обзорная карта района

Месторождения и проявления серы: 1 — вулкана Головинна; 2 — вулкана Менделеева; 3 — вулкана Берутарубе; 4 — Новое; 5 — кратера Мачеха; 6 — бассейна р. Куйбышевка; 7 — Океанское; 8 — кальдеры Курильская; 9 — хребта Криштофовича; 10 — кальдеры Ущельная; 11 — Заозерное

шения. На протяжении всей их геологической истории преобладал андезитовый вулканизм. С четвертичной фазой вулканизма связано образование вулканических построек двух типов, а именно: изолированных вулканов центрального типа (среди них некоторые прошли одну или две стадии кальдерообразования) и вулканических хребтов, называемых также постройками «линейно-гнездового типа» (Горшков, 1967). Стратиграфия и литология четвертичных отложений изучены в целом плохо, за исключением хребта Вернадского на о-ве Парамушир (Шилов и др., 1966) и некоторых изолированных вулканов (Мархинин, 1959).

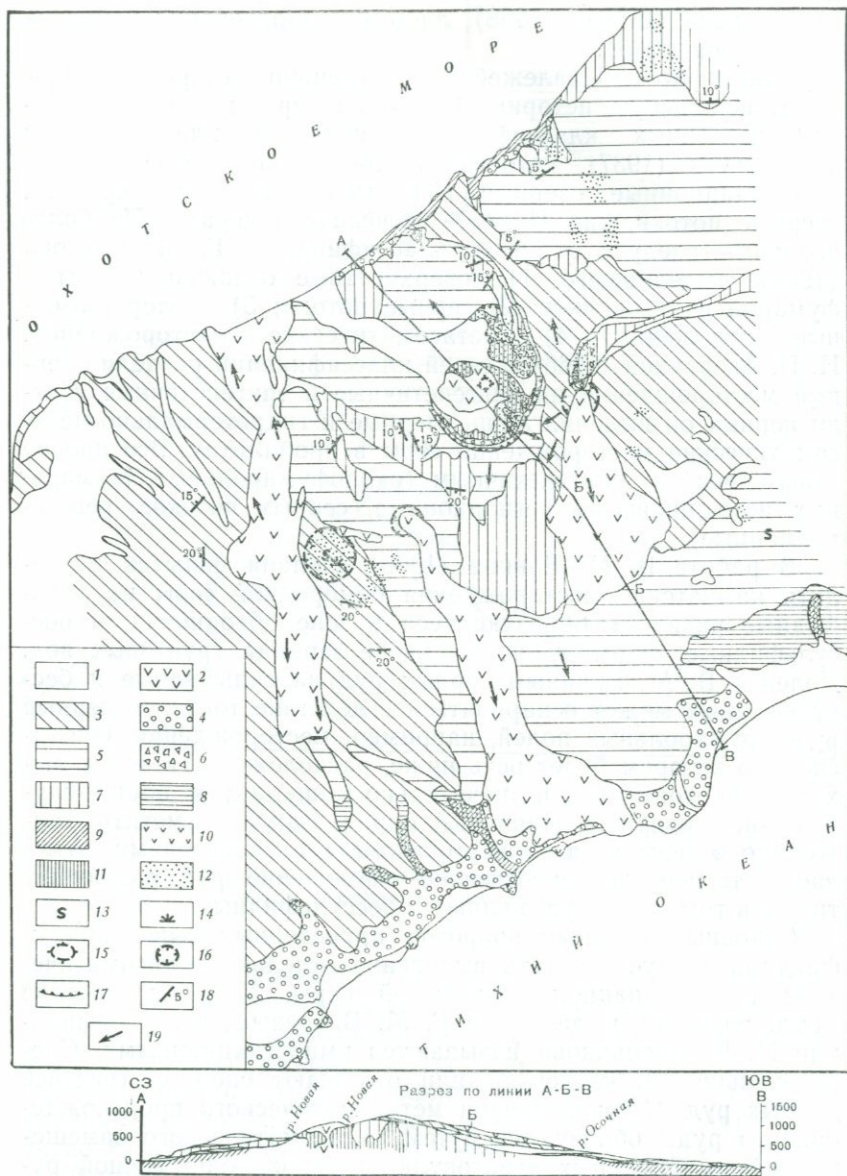
Стратиграфическая принадлежность серных залежей раз-

ными авторами определяется либо как образование неоген-плейстоцена (Власов, 1958), либо как образования кайнозоя (Аверьянов, 1966).

Классификация залежей вулканогенной самородной серы имеет небольшую историю. Одной из первых более или менее детальных классификаций является классификация Т. Ямагути (1937), который различал первичные залежи (сублимационные, озерные, импрегнационные) и вторичные (серные потоки, тип Понто — «чечевичная сера»). Из более поздних — следует отметить классификацию Г. М. Власова (1958), выделившего: 1) поверхностные отложения серы у fumarol и источников; 2) серные потоки; 3) кратерно-озерные отложения; 4) метасоматические месторождения. И. П. Аверьянов (1966) в своей классификации разделил серные месторождения на сингенетичные и эпигенетичные. Среди первых он выделил лишь озерные и гидротермально-метасоматические месторождения серы в пропилитах. Все прочие типы отнес к эпигенетичным (околофумарольные, термальных источников, импрегнационные, серных потоков, регенерационные).

В работе В. М. Еркина (1969) сделана попытка разделить камчатские месторождения самородной серы на сульфидные разности, образующиеся в зоне обводнения, и бессульфидные, формирующиеся выше зеркала грунтовых вод. Деление В. М. Еркиным серных руд на сульфидные и бессульфидные может оспариваться вследствие того, что серные руды fumarolных полей, например месторождения Океанского, о котором будет речь ниже, расположены в зонах выходов грунтовых вод и значительно выше их; в обоих случаях они содержат первичный пирит. Важно отметить также, что в серных залежах многими исследователями отмечается тесное пространственное совмещение руд различных типов, в том числе сульфидных и бессульфидных.

Основным спорным вопросом приведенных выше классификаций следует считать выделение отдельно метасоматических и импрегнационных залежей серы. Метасоматические месторождения, выделенные Г. М. Власовым, в классификации И. П. Аверьянова называются импрегнационными. Следовательно эти классификации отражают спор о генезисе данных руд. С точки зрения метасоматического происхождения эти руды образуются путем метасоматического замещения сформированных стратовулканических толщ серной рудой вдоль разломов и в благоприятных литологических горизонтах. Импрегнационное образование предусматривает резкое разделение в пространстве и во времени сероотложения от основной массы вторичных минералов, сопутствующих сере в серных рудах.



Фиг. 2. Геологическая карта хребта Богатырь. Составлена с использованием материалов Сахалинского геологического управления

1 — аллювиальные, пролювиальные, морские отложения голоцена; 2 — андезиты и андезито-дациты голоцена; 3 — верхнелейстоценовые — голоценовые эффузивы вулканов Буревестник и Стокап; 4 — отложения 60-метровой верхнелейстоценовой мор-

При отнесении многих конкретных месторождений к определенному генетическому типу также встречаются значительные трудности. Например, серные руды Западного участка месторождения Новое одними исследователями названы погребенными кратерно-озерными (Аверьянов, Храмова, 1969), а другими, согласно сообщению А. Ю. Леин, — импрегнационно-метасоматическими, т. е. сформированными после отложения и литификации пород (Леин 1968). Это же можно сказать и о серных рудах месторождения Заозерное.

Не менее противоречивые точки зрения имеются и в японской литературе относительно залежей типа Мацуо—Хоробетс — крупнейших серных месторождений Японии. Некоторые геологи называют эти месторождения кратерно-озерными (Kato a. o., 1940; Ямагути, 1937), а по данным, опубликованным Г. М. Власовым (Власов, Петраченко, 1965), часть японских исследователей в последнее время относит эти залежи к метасоматическим.

Отмеченные разногласия по вопросу генезиса серных руд, наиболее крупных из залежей, создают значительные трудности не только при поисковых работах на самородную серу, но и в выборе рациональной методики разведки этих месторождений, поскольку и форма рудных тел, и распределение серы в залежах определяются условиями их формирования.

### Некоторые черты геологического строения вулканических хребтов

Повсеместно в основании хребтов наблюдается пенепленизированная поверхность неогена, большая часть которой представляет 350-метровую морскую террасу (фиг. 2). Почти повсеместно терраса имеет аккумулятивный чехол, сложенный конгломератами, песчаниками, в котором изредка (п-ов Ван-дер-Линд, о-в Уруп) встречаются туфы и лавы андезитов. Мощность отложений террасы достигает 50 м (хр. Ивана Грозного). Их возраст датируется нижним плейстоценом на

---

ской террасы; 5 — средне-верхнеплейстоценовые эффузивы; 6 — среднеплейстоценовые кальдерные отложения; 7 — нижне-среднеплейстоценовые эффузивы; 8 — отложения 350-метровой нижнеплейстоценовой морской террасы; 9 — туфы плиоцена (парусная свита); 10 — субинтрузивные андезиты плиоцена; 11 — субинтрузивные андезиты плейстоцена; 12 — гидротермально измененные породы; 13 — серопроявления; 14 — фумаролы; 15 — кратеры; 16 — экструзивные куполы; 17 — современный гребень верхнечетвертичной кальдеры Новая; 18 — наклонное залегание пород; 19 — направление течения лав

основании наиболее нижнего положения в разрезе четвертичных отложений и спорово-пыльцевых анализов, проведенных в лаборатории Сахалинского геологического управления.

Остальные четвертичные породы залегают стратиграфически выше. Среди них выделяется нижний эффузивный комплекс, представленный андезитами, реже дацитами и их туфами. Возраст его разными исследователями принимается как нижний — средний или нижний — верхний плейстоцен.

Нижне-верхнечетвертичные отложения хребтов Богатырь и Вернадского на основании недавно проведенного геологического картирования разделены на нижне-среднечетвертичные эффузивы, среднечетвертичные кратерно-озерные отложения, выделенные ранее И. П. Аверьяновым в районе месторождения Заозерное, и более молодые породы — верхнечетвертичные эффузивы в хребте Вернадского, и средне-верхнечетвертичные эффузивы в хребте Богатырь.

Особый интерес представляют среднечетвертичные отложения, в которых обнаружены наиболее крупные залежи самородной серы. При детальном исследовании оказалось, что наряду с типичными озерными осадками в этой толще преобладают грубообломочные породы, а иногда и лавы и туфы. Площадь распространения этих пород достигает нескольких квадратных километров, что не позволяет назвать их кратерно-озерными отложениями. Кроме того, на больших площадях сохранилась значительная мощность этих отложений, достигающая на участке Северо-Восточном месторождения Новое 250 м (по скв. 11). Изучение условий формирования отложений существующих кальдер Головнина, Медвежьей и сопоставление их со среднечетвертичной толщей вулканических хребтов привело автора к выводу о кальдерном происхождении среднечетвертичной толщи, и она названа «кальдерными отложениями». В подошве кальдерных отложений отмечается размыв нижне-среднечетвертичных эффузивов (район месторождения Новое), а в кровле отмечается чисто эффузивная пачка, несогласно перекрывающая кальдерные отложения и датируемая нами средним-верхним плейстоценом.

Возраст средне-верхнечетвертичных и более молодых эффузивов определяется по взаимоотношениям с 60-метровой морской террасой верхнечетвертичного возраста (Шилов и др., 1966).

В пределах вулканических хребтов имеются хорошо выраженные верхнечетвертичные кальдеры, имеющие средний диаметр по гребню 3,5—4,0 км. В донной части кальдер возникли молодые эффузивные купола и конусы. Здесь происходит накопление рыхлых осадков, часть из которых форми-

руется в озерах, и наблюдается современная газовой-гидротермальная деятельность. Примерами таких кальдер могут служить кальдероувлканы Новый, Грозный, Тебенькова, Криштофовича и др. Во многих из них, во внутренних склонах, обнажаются среднечетвертичные кальдерные отложения.

### Краткая характеристика некоторых месторождений

1<sup>1</sup>. Месторождение серы вулкана Головнина расположено в кальдерной депрессии этого вулкана. Подробное геологическое описание района дано Е. К. Мархониным (1959). Серные залежи разведаны Г. М. Власовым в 1947 г. Наиболее полно исследованы илы кратерного озера Кипящего, заполняющего донную часть взрывного кратера диаметром 0,35 км. Илы озера Горячее практически не исследованы. Размеры озера Горячее составляют 1×2,5 км.

Вся сера вулкана Головнина образована на поверхности в результате деятельности фумарол. Последние выходят в донной части и по берегам озера Кипящее, в некоторых участках дна и берегов озера Горячее, а также на склонах экстрезивного купола Центрального-Западного. Осернение отмечается также в слоистых отложениях высокой озерной террасы озера Горячее.

Серные руды озера Кипящее представлены тонко отмыченными илами с высоким содержанием сажистых сульфидов железа. Вследствие высокой температуры сера нижних слоев ила выплавляется и частично в капельно-жидком состоянии скапливается у дна озера. При бурных газовых отделениях (Ямагути, 1937) она выбрасывается в водную среду озера и остывает, образуя оригинальную чечевичную серу. Подтверждением существования плавленной серы в глубоких частях ила является тот случай, когда пробоотборник, пробив верхнюю часть ила, погрузился в расплавленную серу, которая при подъеме его застыла на тресе и самом пробоотборнике.

С. И. Набоко (1963) считает, что чечевичная сера, представляющая собой сферические пустотелые тельца, образуется путем концентраций дисперсной хемогенной серы вокруг газовых пузырьков.

Опробование верхней части илов озера Горячее, проведенное автором в 1968 г., показало высокое содержание в

<sup>1</sup> Номера месторождений соответствуют цифрам на обзорной карте района (см. фиг. 1).

них серы (до 30%) по всей площади озера. Эти илы имеют слоистую текстуру; причем слои с богатым содержанием серы чередуются с существенно сульфидными слоями, что отражает сезонную смену окислительно-восстановительной обстановки в воде озера.

Фумарольные залежи, образованные на земной поверхности, хотя и представлены часто очень богатыми серными рудами, имеют ограниченные размеры и малую мощность. Мощность фумарольных корок почти чистой серы не превышает 1 м (ниже сера исчезает и появляются в обилии сажистые сульфиды железа).

2. Месторождение вулкана Менделеева разведано в 1947 г. Г. М. Власовым, а геологическое строение вулкана изучалось многими исследователями. Имеются литературные указания на то, что вулкан Менделеева является сложным кальдера-вулканом (Горшков, 1967). На месторождении выделяются три участка, приуроченных к трем фумарольным полям на склоне центрального конуса. Рассеянные газовые струи, проходя через рыхлый делювиальный материал, выходят на поверхность, где в результате окисления сероводорода образуется лимонно-желтая сера мелкокристаллического сложения. Обломки неизмененных пород, а в некоторых случаях и коренные породы, в районах фумарольных полей замещаются серной рудой, сохранившей реликтовую структуру.

На всех участках наблюдаются корки и бугры, сложенные богатыми серными рудами. В основании фумарольных бугров отмечаются жильные и вкрапленные скопления чистой серы, образование которых связывается с переплавлением и перетоплением ранее образованной серы.

3. Месторождение вулкана Берутарубе располагается в двух эрозионных цирках на склонах вулкана, в одном из которых происходит интенсивная фумарольная деятельность. Помимо небольших скоплений фумарольной серы, в западном цирке отмечаются небольшие серные потоки. Один из потоков имеет мощность до 1,5 м при длине 80—100 и ширине 2—3 м. В подошве поток сложен буровато-зеленоватой серой скрытокристаллического сложения. Его центральная часть представлена тонкокристаллической лимонно-желтой серой, а сверху отмечается корочка порошковой светло-желтой серы.

Необходимо отметить, что фумарольная сера присутствует лишь в западном цирке, в восточном — сера отмечается на небольших участках в виде вкрапленности и жилок, т. е. в том виде, в котором она находится в основаниях фумарольных корок западного цирка. Это дает основание считать, что сера восточного цирка была разрушена эрозией, а фу-

марольные залежи на склонах сохраняются только при непрерывной деятельности фумарол.

4. Месторождение Новое является одним из крупнейших вулканогенных месторождений; оно расположено в северной части хребта Богатырь. Открыто в 1965 г. при поисках серы геологами Сахалинского геологического управления и в дальнейшем посещалось многими исследователями, в том числе и автором в 1967 и 1968 гг.

Выходящие на поверхность серные руды обнаружены во внутренних бортах верхнечетвертичной кальдеры Новая, образованной на месте вулкана центрального типа одноименного названия. Сомма вулкана хорошо сохранилась благодаря периклинальному залеганию бронирующих ее лав. Конус вулкана Буревестник расположен на западном склоне соммы и лавы его налегают на лавы вулкана Новый. В центре кальдеры отмечается экстрезивный купол Центральный, к югу от которого наблюдается слабая газогидротермальная деятельность в донной части кальдеры с отложением вкрапленной фумарольной серы.

Стратиграфический разрез месторождения точно соответствует описанным стратиграфическим подразделениям, выделенным в предыдущем разделе. Рассмотрим более детально среднечетвертичные кальдерные отложения.

В верховьях правого истока р. Новая описан разрез (снизу вверх), изображенный на фиг. 3.

Мощность, м

Псефитовый туффит с примесью агломератовых обломков. В нижней части обломки довольно однородны — измененные эффузивы одинакового облика; в верхней, кроме них, появляются обломки светло-серых крепких кварцитов*, а часть обломков здесь хорошо окатана . . . . .	3,0
Туфогравелит с небольшой примесью грубообломочного материала. В составе обломков — эффузивы, в различной степени измененные, кварциты, опалиты и др. . . . .	0,5
Песчаник, состоящий из обломков опалитов, содержит редкие псефитовые и агломератовые обломки . . . . .	0,4
Туфогравелит, подобный слою 2 . . . . .	1,2
Песчаник тонкослоистый. Слоистость подчеркивается хорошо выраженной сортировкой материала. В отдельных слоях отмечается резкое обогащение сакистыми сульфидами железа. Цемент поровый — опал, сера . . . . .	0,1
Гравелит, довольно хорошо сортированный, содержит линзовидные прослои песчаников мощностью до 3 см . . . . .	1,0
Песчаники слоистые с нерезкими плоскостями напластования, содержат линзы гравелитов . . . . .	1,5
Конгломерато-брекчии пестрого состава, грубослоистые. Име-	

\* Здесь и далее автор называет кварцитами гидротермально измененные породы, состоящие существенно из кварца, опалитами — из опала, аргиллизированными породами — породы, в которых существенная часть вторичных минералов представлена каолинитом, монтмориллонитом, гидрослюдами и другими глинистыми минералами.

ются отдельные неокатанные глыбы эффузивов, неизмененных в центральных частях. Цемент базальный псефитовый. В составе обломков: эффузивы, измененные в различной степени, в том числе опалиты, кварциты, аргиллизированные породы и т. д. Некоторые обломки содержат самородную серу. В нижней части слоя сера имеется и в промежутках между обломками. Отмечаются отдельные прослои песчаников, сцементированных серой и опалом. Распределение серы в песчаниках подчинено слоистости, в отдельных прослоях содержание серы достигает 20%. Породы пронизаны прожилками позднего пирита, который образует и вкрапленность. . . . . 25,5

Глыбовая агломератовая порода, размер обломков превышает 2 м. Промежутки между глыбами выполнены несортированным обломочным материалом, в некоторых случаях слабослоистым, соответствующим по составу слою (8) предыдущему. Все крупные глыбы изменены зонально, по периферии опалитизированы и аргиллизированы, а в центральных частях слабо прожилитизированы или остались свежими. . . . . 14,0

### Размыв, несогласие

Алевролиты, переходящие в песчаники. Нижняя граница слоя извилистая, но резкая с карманами. Отмечается большое количество сажистых сульфидов железа и опала; количество серы не превышает 1%; она образует редкие вкрапления. . . . . 1,7

Переслаивание песчаников и гравелитов. . . . . 4,0

Аргиллит, состоящий из опала и сажистых сульфидов. В мелких порых отмечается скопление мелких кристалликов тридимита совместно с серой, выполняющей пространство между этими кристалликами. Количество серы — 1—2%. . . . . 0,2

Гравелит песчанистый с примесью крупных обломков. Состав обломков пестрый. . . . . 1,7

Песчаник, в подошве тонкослоистый, выше массивный. В последнем отмечаются линзы с тонкой слоистостью. . . . . 0,3

Конгломерат с примесью угловатых обломков, пестрых по составу. Цемент поровый, песчано-гравийный с опалом. . . . . 2,3

Туфопесчаник, в верхней части с примесью угловатого псефитового материала. Состав обломочного материала: аргиллизированные эффузивы, опалиты, кварциты, слоистые алевролиты и песчаники. Последние весьма сходны с описанными. Содержание вкрапленной серы около 4%. . . . . 6,0

Туф черного цвета за счет высокого содержания сажистых сульфидов. В нижней части структура псефитовая, в верхней — агломератовая, переход постепенный. Состав обломков однородный — измененные эффузивы, окатанности не наблюдается. . . . . 6,5

Туфогравелит с примесью агломератовых обломков. В средней части имеется два прослоя песчаников, которые смяты в причудливые складки с резкими перегибами. . . . . 2,0

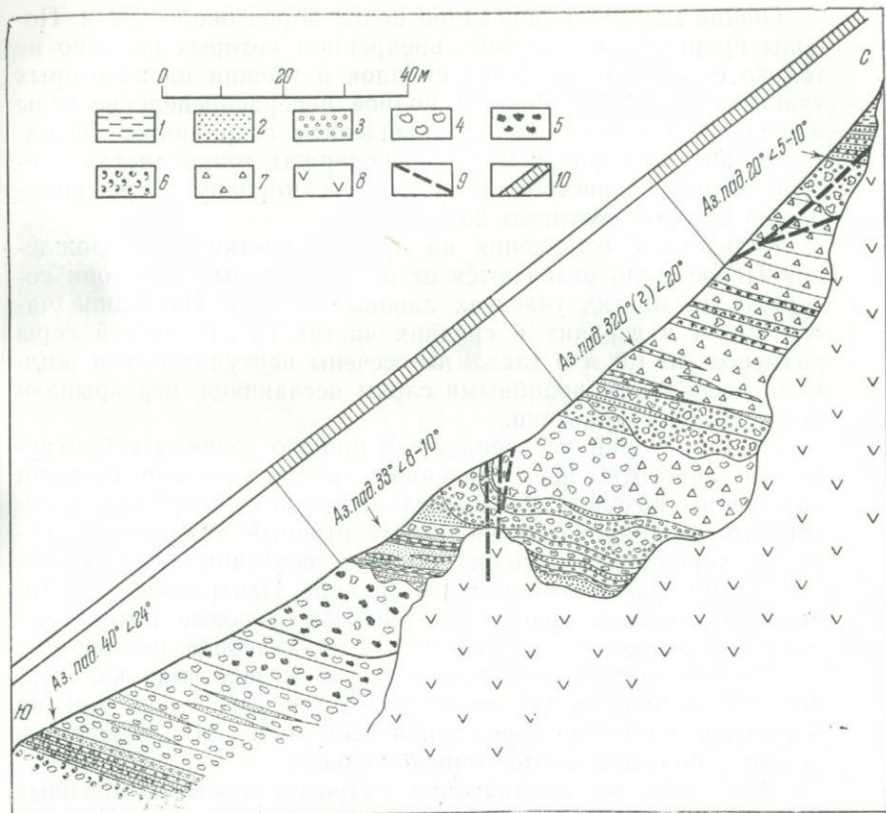
Туфобрекчи темно-серого цвета. Содержат в верхней части прожилково-вкрапленную серу. . . . . 12,5

Гравелит, переходящий кверху в брекчию. . . . . 3,4

### Размыв, несогласие

Гравелиты со значительной примесью агломератовых обломков. Содержат два невыдержанных по мощности прослоя туфопесчаников. . . . . 4,5

Агломератовые туфы грубослоистые с единичными прослоями туфогравелитов. В средней части слоистость более отчетливая; среди обломочного материала имеются опалиты и кварциты. . . . . 35,7



Фиг. 3. Разрез кальдерных отложений в верхьях р. Новая

1 — аргиллиты и алеволиты; 2 — песчаники и туфопесчаники; 3 — гравелиты и туфогравелиты; 4 — агломератные породы нестрога состава, конгломерато-брекчии; 5 — глибвые агломератные породы; 6 — псефитовые туфы; 7 — агломератные туфы; 8 — андезиты; 9 — трещины; 10 — зоны полного перераспределения и выплавки серы и развития тридимита

Мощность м,

### Размыв, несогласие

Псефит-агломератные породы типа туффитов. Отмечается плитчатая отдельность, напоминающая расщепление, параллельно слабо выраженной слоистости. Промежутки между обломками заполнены белым опалом. Сульфидизация неравномерная, вследствие чего порода имеет пятнистую окраску . . . . .

6,7

Переслаивание песчаников и гравелитов, иногда слоистых. Кверху в слое увеличивается количество прослоев почти чистого опала, имеющих мощность 3—10 см . . . . .

5,5

Опалиты неслоистые, опоквидные, под микроскопом проявляющие аргиллитовую структуру. Отмечается значительная примесь тонких обломочков кварца, адунита и глинистых минералов. . .

5,2

Общая мощность описанной пачки пород около 150 м. Породы прорваны андезитами, внедрением которых вызвано не только образование мелких складок и трещин на некоторых участках, но и частичное и полное перераспределение серы в породах (см. фиг. 3). Сами андезиты сохранились свежими, и лишь в порах и пустотах содержат тонкокристаллический алунит и кристобалит, а также самородную серу, количество которой достигает 20%.

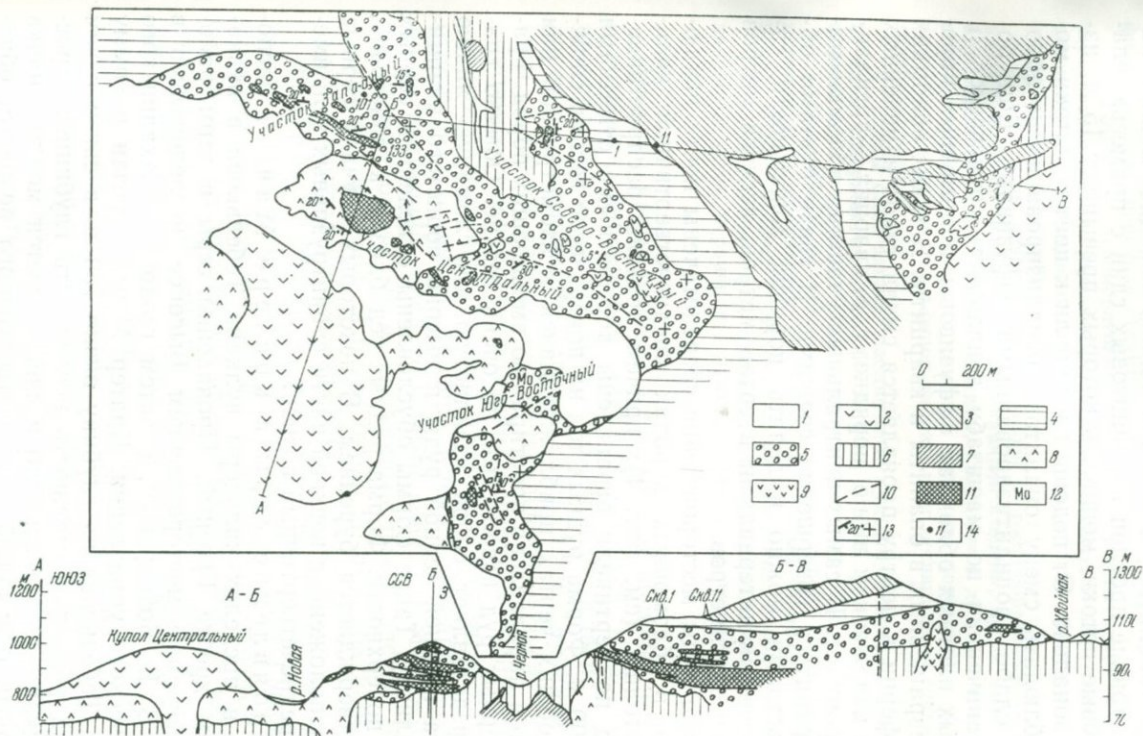
Кальдерные отложения на других участках месторождения Новое мало отличаются от описанных выше; но они содержат на многих участках лавовые потоки. Последние часто имеют в верхних и средних частях гнезда чистой серы размером до 1,0 м и также пересечены непутическими жилами песчаников, подобными слоям песчаников, перекрывающих эти лавовые потоки.

На территории месторождения широко развиты субинтрузивные андезиты, представленные эродированными некками различного возраста. Одним из интересных сооружений подобного рода является среднечетвертичный эффузивный купол, захороненный в толще среднечетвертичных кальдерных отложений, расположенный на границе Центрального и Западного участков (фиг. 4). Отдельные лавовые потоки купола принимают участие в строении кальдерной толщи; причем положением купола определяется и залегание кальдерных отложений, падающих в сторону от него, тогда как на остальной части месторождения залегание кальдерных отложений большей частью горизонтальное.

Масштабы распространения гидротермально измененных пород на территории месторождения значительны. Изменению подвержены среднечетвертичные кальдерные отложения, за исключением южной части кальдеры Новая, ниже-среднечетвертичные эффузивы, ниже-среднечетвертичные и среднечетвертичные субинтрузивные тела. Тот факт, что все четвертичные породы, начиная со средне-верхнечетвертичных и моложе, практически не изменены, говорит о том, что основной этап гидротермальной переработки пород здесь связан со среднечетвертичной кальдерой.

Среди измененных пород можно выделить слабо пропилитизированные породы с хлоритом, пиритом, кварцем, редко эпидотом; аргиллизированные породы с монтмориллонитом, гидрослюдами, каолинитом, пиритом, опалом и, наконец, кварцита (опалиты), содержащие иногда, помимо кварца (или опала), алунит.

В распределении измененных пород отмечается зональность, проявленная в общем сменой снизу вверх по вертикали пропилитовой зоны аргиллитовой и зоной кварцитов, как это наблюдается в эродированном субинтрузивном теле на



Фиг. 4. Схематическая геологическая карта месторождения Новое

1 — голоценовые рыхлые отложения; 2 — лавы андезитов и андезито-дацитов голоцена; 3 — верхнеплейстоценовые — голоценовые эффузивы вулкана Буревестник; 4 — средне-верхнеплейстоценовые эффузивы вулкана Новый; 5 — среднеплейстоценовые кальдерные отложения, гидротермально измененные конгломерато-брекчии, песчаники, лавы, туфы; 6 — среднеплейстоценовые эффузивы, слабо проплицитизированные; 7 — нижне-среднеплейстоценовые некки; 8 — среднеплейстоценовые некки и экструзии, гидротермально измененные; 9 — средне-верхнеплейстоценовые некки; 10 — разрывные нарушения; 11 — богатые серные руды; 12 — проявление молибденита; 13 — залегание пород; 14 — буровые скважины

границе участков Центральный и Западный. Однако в слоистой кальдерной толще эта зональность проявлена иначе. Все обломочные породы превращены преимущественно в кварциты (опалиты); среди них только изредка можно наблюдать тонкие прослои каолинитовых глин с примесью опала. Лавовые потоки, мощность которых превышает 15 м, изменены зонально. От подошвы и кровли к центру потока можно наблюдать смену опалитов аргиллизированными породами и слабо пропилитизированными эффузивами. Еще более ограниченная по масштабу зональность отмечается в некоторых плотных обломках эффузивов в обломочных породах, превращенных в опалиты и кварциты. В таких обломках от периферии к центру проявляется смена типов измененных пород в изложенном выше порядке, т. е. кварцит — аргиллизит — пропилит. В самых центральных участках обломки могут сохраниться совершенно свежими. В связи с этими обстоятельствами можно выделить порядки зональности, характеризующиеся интервалами в сотни метров, десятки метров и десятки сантиметров.

Серные руды месторождения сосредоточены почти исключительно в обломочных породах среднечетвертичной кальдерной толщи (см. фиг. 4); причем пределы распространения руд по вертикали ограничены абсолютными отметками 800—1000 м. Форма рудных тел на поверхности весьма сложная, в общих чертах приближающаяся к изометричной или вытянутой параллельно простирающемуся вмещающим породам. Границы серных руд извилистые, но очень резкие. Обычно граница представляет собой извилистую или ломаную линию контакта плотной серной руды и высоко пористого кварцита (опалита). Такие формы обусловлены окислением серных руд на поверхности. Форма рудных тел близка к пластовой, что подтверждается бурением. В некоторых случаях серные руды расположены в верхней части субинтрузивных тел, имеющих среднечетвертичный возраст.

5. Проявление серы в кратере Мачеха расположено в пределах кальдеры вулкана Тебенькова в вулканическом хребте Грозный. Проявления серы в этом районе, называемые месторождением Высокое, исследовались в 1947 г. В. В. Бочкаревым, а затем геологами Сахалинского геологического управления. Кратер Мачеха врезан в сомму вулкана Тебенькова на глубину около 700 м, в связи с чем получена редкая возможность исследовать глубинное строение вулкана. Оказалось, что и здесь имеется мощная пачка кальдерных отложений среднечетвертичного возраста, обнажающихся в крутом и труднодоступном борту кратера, а также в некоторых эрозионных врезках.

Снизу вверх в западном борту кратера Мачеха можно

наблюдать описанный нами разрез кальдерных отложений:

Мощность, м

1. Богатые серные руды с большим содержанием сажистых сульфидов железа; первичная структура руд неразличима . . . . .	30
2. Глыбовые агломератовые породы, грубослоистые за счет чередования слоев с разными размерами обломков. В них отмечается интенсивная сульфидизация, имеются линзовидные прослои глин с примазками самородной серы. . . . .	50
3. Глыбовые агломератовые породы с разнообразными обломками эффузивов, измененных в различной степени; среди них есть аргиллизированные породы, опалиты, кварциты и др.; цементирующим материалом является гравийный песчаник, содержащий обильную вкрапленность сульфидов железа; цвет песчаника за счет этого голубовато-серый . . . . .	45—50
4. Глины сине-черные, насыщенные сульфидом железа: в подошве слоя содержат крепкие обособления серных руд неправильной формы; сера встречена в виде примазок по трещинкам . . . . .	15
5. Опалиты с прожилково-вкрапленной серой, сохранившие первичную агломератовую структуру, с ливзами черно-синих глин, параллельных общему горизонтальному залеганию пород . . . . .	10
6. Опалиты пористые, трещиноватые с примазками и вкрапленностью серы, первичная структура которых неразличима . . . . .	60

Нижние части разреза закрыты мощным чехлом рыхлых отложений, непрерывно накапливающихся в донной части кратера. Выше кальдерные отложения несогласно перекрыты лавами, слагающими верхнюю часть соммы вулкана Тебенькова, а также лавами его центрального конуса. Эти лавы выполняют эрозионные карманы в верхних горизонтах кальдерных отложений. Помимо проявлений серы, в кальдерных отложениях в центре кратера имеется фумарольный бугор, представляющий собой усеченный конус высотой около 20 м, диаметром около 50 м, сложенный почти чистой тонкокристаллической серой. В бугре около 20 выходов паро-газовых струй с температурой 98—99,5° С.

6. Проявления серы в бассейне р. Куйбышевка также находятся в пределах хребта Грозный. Они исследованы автором в 1965 г. Сера локализуется в зонах тектонических нарушений пород тебеньковской свиты (нижний миоцен). Эти породы представлены туфами и туффитами с прослоями базальтовых лав; они превращены в так называемые зеленые туфы, состоящие более чем на 50% из хлорита, эпидота, пирита, кварца, кальцита и др. Породы тебеньковской свиты несогласно перекрыты отложениями 350-метровой морской террасы нижнечетвертичного возраста.

Вдоль тектонических нарушений, в левых притоках р. Куйбышевка, развиты монокварциты, далее к периферии алунитовые кварциты, серицитовые кварциты. Последние постепенно переходят в «зеленые туфы».

В ручьях Холодном и Многоозерном в алунитовых кварцитах отмечается довольно бедное прожилково-вкрапленное осернение. Горизонтальная мощность зоны осернения в ручье Холодном не превышает 2 м.

Возраст осернения дочетвертичный, что доказывается отсутствием в отложениях морской террасы осернения и наличием среди обломочного материала в них всех типов измененных пород неогена. Проявление серы в бассейне р. Куйбышевка является пока единственным серопроявлением на Курильских островах, расположенным в неогеновых породах.

7. Месторождение Океанское расположено в районе вулкана Баранского, в центральной части хребта Грозный. Оно разведывалось в 1947 г. В. В. Бочкаревым, а в 1965 г. автор проводил здесь ревизионные работы.

Вулкан Баранского представляет собой одиночный конус сложного строения, в основании которого последовательно залегают отложения 350-метровой морской террасы, андезитовые и дацитовые лавы ниже-верхнечетвертичного возраста. Сам конус вулкана сложен верхнечетвертичными — современными андезитовыми и андезито-базальтовыми лавами. На границе ниже-верхнечетвертичных и верхнечетвертичных — современных — эффузивов наблюдалась маломощная пачка озерных отложений, представленная слоистыми песчаниками, туффитами, сильно опализованными.

В пределах месторождения выделяется семь изолированных один от другого участков серопроявлений, связанных с действующими или угасшими фумарольными полями. В районах фумарольных полей, расположенных главным образом в четвертичных породах фундамента вулкана, отмечаются корки и фумарольные бугры серных руд, окруженные почти изометричными в плане полями опализованных и аргиллизированных пород. В разрезе многие серные тела представляют собой линзы, не превышающие 2 м мощности. Под серными телами отмечаются бедное прожилково-вкрапленное оруденение и постепенное увеличение книзу содержания в породах сажистых сульфидов железа. Среди руд фумарольных бугров, имеющих на значительных участках обломочную структуру, встречаются зонально измененные обломки, осерненные по периферии и почти свежие в центральной части. Заметим, что такое же явление наблюдается в рудах средне-четвертичных кальдерных отложений месторождения Новое и некоторых других серопроявлений.

Небольшая часть серы на месторождении связана с холодными и кипящими источниками и грязевыми котлами. Сера в них находится в виде сульфурита (тонкодисперсная сера). Она откладывается в натечных формах, а также пу-

тем осернения обломков различных пород. Эти обломки одновременно с осернением замещаются опалом и некоторыми другими вторичными минералами. Замещение обломков часто зональное, подобное описанному выше.

8. Проявления серы в кальдере Курильская обнаружены в 1965 г. автором в ее внутренних склонах. Кальдера расположена в северной части хребта Грозный. Возраст нерасчлененных эффузивов андезитового и дацитового составов, слагающих внутренние и внешние склоны кальдеры, условно принят как ниже-верхнечетвертичный. Днище кальдеры закрыто рыхлыми отложениями, часто сцементированными гидроокислами железа. В некоторых глубоких врезях центральной части кальдеры можно наблюдать порфириовидные диориты (полнокристаллические андезиты), являющиеся, по-видимому, жерловой частью некогда существовавшего вулкана. Кроме того, здесь же встречено несколько экстрезивных куполов.

Большая часть пород, обнажающихся во внутренних склонах и в центре кальдеры, гидротермально изменена. В верхних частях развиты кварциты и опалиты, в нижних — аргиллизированные породы с высоким содержанием пирита и тримита.

Осернение сосредоточено в эффузивах в виде вкрапленности; однако встречены глыбы очень богатых массивных руд, что значительно увеличивает перспективы участка.

9. Проявления серы в хребте Криштофовича расположены в пределах одноименной кальдеры на западном склоне этого хребта. Они были открыты и изучены автором совместно с Б. Н. Пискуновым и К. А. Мосиондзом в 1963—1964 гг.

Морфологически район представляет крупную кальдеру, открытую в сторону Охотского моря. Во внутренних склонах кальдеры обнажены последовательно снизу вверх нерасчлененные лавы и туфы, кальдерные обломочные отложения с прослоями лав, датируемые условно средним плейстоценом, и лавы андезитов, слагающие бровку кальдеры и ее сомму, относящиеся к той же нерасчлененной пачке эффузивов ниже-верхнечетвертичного возраста. Центральные части кальдеры Криштофовича закрыты мощным чехлом рыхлых отложений, среди которых выделяются верхнечетвертичные кальдерные отложения и современные делювиальные, аллювиальные и пролювиальные. Днище кальдеры, наклонное в сторону Охотского моря, закрыто покровом андезитовых лав. Вдоль побережья широко распространены среднечетвертичные и современные пролювиальные агломератовые шлейфы, или конусы выноса, частично описанные И. П. Аверьяновым и др. (Аверьянов и др., 1968).

Масштабы гидротермального изменения пород на территории хребта Криштофовича очень велики, по существу все внутренние склоны верхнечетвертичной кальдеры гидротермально изменены. Характер гидротермального изменения в точности соответствует характеру измененных пород кальдеры Новая.

Серопроявления отмечаются в среднечетвертичных кальдерных отложениях, в пластах песчаников и агломератовых пород, реже лав, превращенных в опалиты и кварциты. Кроме того, сера встречена в верхнечетвертичных кальдерных отложениях. Эти руды представляют собой несортированные обломочные породы, в обломках которых встречаются обломки серных руд среднечетвертичных кальдерных отложений, вторично осерненные в донной части кальдеры.

Интересным типом концентрации серы являются и агломератовые руды среднечетвертичных и современных пролювиальных шлейфов, которые в некоторых участках содержат много обломочного материала, осерненного до переотложения (Аверьянов и др., 1968).

10. Проявление серы в кальдере Ущельная расположено в северной части хребта Петра Шмидта. Оно открыто в 1964 г. Б. Н. Пискуновым. Окружающие породы представлены различными эффузивами ниже-верхнечетвертичного возраста. Внутренние склоны, днище и сомма покрыты густой растительностью. Однако в глубоких врезках в донной части кальдеры обнаружены громадные глыбы (до 10 м<sup>3</sup>) богатых серных руд, сохранивших реликтовую обломочную и лавовую структуру.

11. Месторождение Заозерное расположено в южной части хребта Вернадского близ его водораздельной части. Оно изучалось разными исследователями начиная с 1952 г. Отдельные участки месторождения разведывались и лишь в 1967 г. геологами Сахалинского геологического управления составлена общая карта месторождения.

Это месторождение приурочено к центральным частям сильно разрушенной кальдеры Заозерная. Среднечетвертичные кальдерные отложения, развитые в районах участков Скалистый и Серное кольцо, представлены тонкослоистыми озерными осадками и подстилающими их грубообломочными породами пестрого состава. Они горизонтально залегают на наклонно лежащих ниже-среднечетвертичных эффузивах. В центральной части кальдеры Заозерная расположены два вулканических конуса — Билибина и Вернадского, под которыми скрыта значительная часть среднечетвертичных кальдерных отложений. Ниже-среднечетвертичные эффузивы и кальдерные отложения прорваны многочисленными-neckами андезитов, в различной степени измененных.

Серные руды приурочены главным образом к кальдерным отложениям и представлены тонкослоистыми и грубообломочными осадочными породами. В некоторых случаях осернены лавовые потоки. В конусе Билибина, сложенном преимущественно шлаками, имеются несколько залежей фумарольного типа, а также единичные серные потоки.

Залегание серных руд достоверно изучено на участке Серное Кольцо, где пробурены три скважины колонкового бурения. Н. И. Федотова, под руководством которой проводились поисковые работы, а затем И. П. Аверьянов показали, что залегание серных руд близко к горизонтальному и совпадает с залеганием вмещающих осадочных пород. Ранее предполагалось в противоположность этому крутопадающее залегание серной залежи вдоль разлома.

### Петрография серных руд

Согласно данным, полученным при изучении накопления современных серных руд в различных условиях, характера осернения в среднечетвертичных кальдерных отложениях, а также учитывая приведенные выше классификации залежей серы, мы получили возможность разделить серные руды на три большие группы, принципиально различающиеся по условиям образования: хемогенные, хемогенно-осадочные и переплавленные. К хемогенным рудам относятся собственно фумарольные руды и руды замещения, к хемогенно-осадочным — озерные, переотложенные и руды минеральных источников, к переплавленным — руды серных потоков, инъекционные и «чечевичные».

Сера хемогенных руд отложена на месте возникновения в процессе химических реакций. Сера хемогенно-осадочных руд претерпела механический перенос и откладывалась в районе седиментации вдали от места возникновения. Особую группу руд составляют переплавленные руды, сформированные в различных породах в результате возгонки или выплавки серы из ранее образованных руд первых двух групп.

Во всех залежах серы обнаружено по крайней мере два типа руд. Наиболее типично для района Курильских островов тесное переплетение в пространстве переплавленных руд с хемогенными или хемогенно-осадочными.

Дальнейшее подразделение руд произведено на основании геолого-петрографических исследований. Они разделены на современные руды (поверхностные) и древние (погребенные). Для современных залежей известны все из перечисленных типов руд, среди древних — лишь руды переотложенные, озерные, замещения и инъекционные.



Фиг. 5. Хемогенно-осадочная серная руда. Прожилки чистой серы (темное); видны микронарушения слоистости. Месторождение Новое, северо-восточный участок. Полир. штупф, 0,7 нат. вел.

Серные руды современных озер характеризуются хорошо выраженной слоистостью, которая обусловлена сортировкой обломочного материала, слоистым распределением серусодержащих минералов, в частности чередованием слоев с серой и слоев с сульфидами (озеро Горячее). Реже наблюдается слоистость, подчеркиваемая хорошо выраженными плоскостями напластования.

К преимущественно хемогенным минералам могут быть отнесены сера, опал, каолинит, галлуазит, алунит, кристобалит, растворимые сульфаты, пирит и некоторые другие, перечисленные А. Ю. Лени в 1968 г. Встречаются обломки различных горных пород и минералов и органические остатки. В илах, подвергшихся диагенезису, Такахаси (1958) наблюдал частичное перераспределение серы в породе с образованием трубочек, трещинных и пустотных выполнений, се-

кущих первичную слоистость осадка, тогда как в нелитифицированных илах верхних горизонтов сера распределена по слоистости.

К современным хемогенно-осадочным серным рудам могут быть отнесены и небольшие отложения серы современными горячими и холодными источниками.

Погребенные озерные серные руды встречаются в фациях озерных осадков среднечетвертичных кальдерных отложений месторождений и проявлений Новое, Криштофовича, Заозерное. Эти руды плотные, окрашены в светло-желтый или темно-серый цвет. Текстурные первичные и вторичные признаки ярко выражены и в общем соответствуют таковым современных кратерных и кальдерных озер (фиг. 5).

Минеральный состав руд относительно пестрый. Окатан-

ные и угловатые обломки представлены опалитами, кварцитами, алунит-кварцевыми, тридимитовыми и другими породами с серой и без серы, характеризующимися различными цветом и структурой. В некоторых обломках можно наблюдать реликтовую порфиновую структуру, реже кластическую. Кроме того, часто встречаются обломки плотных эффузивов, осерненных и измененных лишь с поверхности и свежих внутри. В богатых серных рудах такие обломки редки, а в бедных, с содержанием порядка 15% и ниже, встречаются часто. Еще более редки обломки неизмененных плагиоклазов, пироксенов, магнетита, наблюдавшиеся в скв. 1 месторождения Новое.

Таблица 1

**Минеральный состав поверхностных и погребенных хемогенно-осадочных серных руд (в вес. %)**

Минералы	Поверхностные (современные) *	Погребенные (средне-четвертичные)	Минералы	Поверхностные (современные) *	Погребенные (средне-четвертичные)
Серя	25—57	До 90	Пирит	1—3	0—60
Опал	11—34	11—60	Алунит	1—12	0—15
Кварц	3—10	0—30	Гипс	До 2	—
Кристаллит	—	0—25	Галотрихит,	До 16	—
Тридимит	—	0—5	ремерит	—	До 1
Галлуазит (каолинит)	0—23	0—15	Гематит	—	До 1
Иллит	0—5	—	Прочие	До 10	До 5

\* По данным А. Ю. Леин (1968)

В цементирующем материале наблюдается опал, кварц, алунит и другие минералы, а также сера (в количествах до 90%). Состав цемента во многих случаях определяет условия гидротермального изменения руд. В табл. 1 приведен минеральный состав современных и древних залежей.

В зависимости от степени перекристаллизации можно наблюдать различные взаимоотношения серы с другими минералами. В слабо перекристаллизованных рудах, где не произошло значительной миграции серы, последняя находится в трех разновозрастных генерациях. Сера I образована до отложения породы и входит в состав некоторых обломков. Сера II представляет собой тонкозернистый агрегат в сравнении с кварцем, опалом или другими минералами в цементе породы и в тех обломках, которые были осернены после отложения. Сера III локализована в виде согласных и секущих прожилков (см. фиг. 5) и в виде вкрапленности.

Руды, претерпевшие интенсивный термальный метаморфизм, содержат серу одной генерации — прожилково-вкрапленную. Это наблюдается в экзоконтактах некков (см. фиг. 3).

Серные руды замещения характеризуются более или менее резко выраженной реликтовой порфировой структурой. По присутствию или отсутствию первичного кварца можно судить, что замещению подвергались эффузивы кислого или среднего состава (андезиты, дациты). Облик руд массивный и вкрапленный или прожилково-вкрапленный. В массивных рудах часто можно наблюдать прозрачные гнезда, прожилки и вкрапленники чистой серы. Современные серные руды замещения, образованные близ поверхности в районах фумарольных полей, сернистых источников и в водоемах по обломочным и коренным эффузивам состоят преимущественно из опала и серы, иногда содержат каолинит, очень редко пирит. Погребенные серные руды замещения, обнаруживаемые в составе кальдерных отложений, редко состоят только из опала и серы; они обычно характеризуются разно-

Таблица 2

Минеральный состав серных руд замещения (в вес. %)

Минералы	Опаловые	Кварцевые	Кварц-опаловые	Алуни-опаловые	Алуни-кварцевые	Прочие (мало распространенные)
Сера	1—70	2—70	10—50	5—80	1—50	5—85
Опал	30—70	+	10—40	10—80	+	5—60
Кварц	+	15—85	5—30	+	20—80	10—40
Кристобалит	0—3	0—10	—	—	+	0—40
Тридимит	0—10	0—5	0—2	0—5	+	0—40
Галлуазит (каолинит)	—	—	+	+	+	0—20
Монтмориллонит	—	—	—	—	—	0—15
Хлорит	—	—	—	—	—	0—2
Пирит	0—0	5—20	5—20	2—10	5—10	+
Алунит	+	+	+	5—50	5—30	+
Барит	—	—	0—1	—	—	—
Ярозит	+	+	+	+	+	+
Рутил	+	0—5	+	+	+	+
Кальцит	—	—	—	—	—	+
Первичные минералы	+	+	+	+	+	До 80

Примечание. Знак «минус» (—) — минерал отсутствует, знак «плюс» (+) — содержание менее 1%.

образными минеральными ассоциациями. Минеральные разновидности руд замещения названы по преобладающим сопутствующим минералам; их состав приведен в табл. 2 (количество минералов определялось в шлифах).

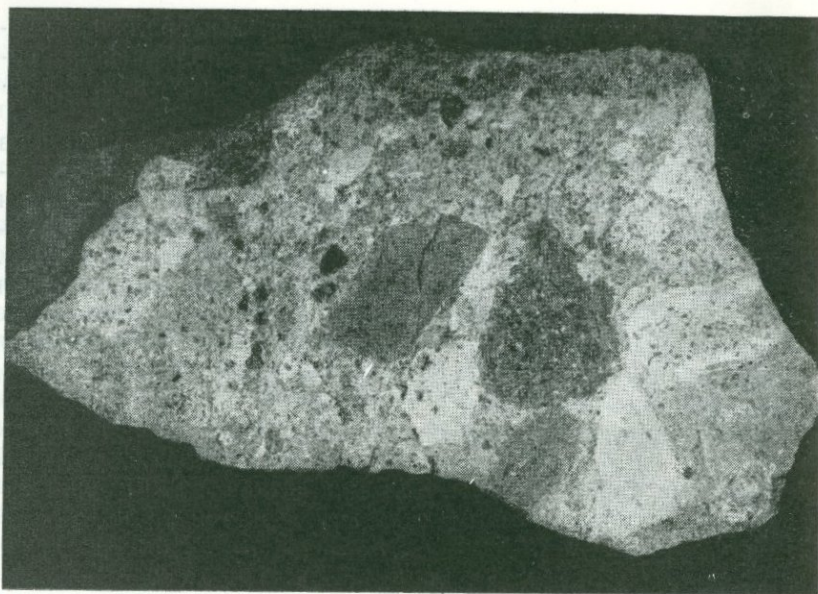
Основные особенности минеральных взаимоотношений в серных рудах замещения следующие. Сера обычно находится в двух разновозрастных модификациях: тонковкрапленная сера в ассоциации с опалом или другими минералами и чистая крупнокристаллическая сера в гнездах и прожилках. Для серы погребенных руд очень характерны сетевидные и ячеистые агрегаты с минералами кремнезема. Зональные вкрапленники плагиоклаза замещаются зонально опалом и серой, образующими концентрически чередующиеся зоны, сложенные чистым опалом и чистой серой.

В большинстве случаев сера в погребенных серных рудах образует скелетные кристаллы, пропитывающие твердый кремнистый каркас породы. Под микроскопом это выражается в виде одновременного погасания всех генераций серы в пределах крупных (иногда до нескольких сантиметров) полей, границы которых резкие и не зависят от первичной и вторичной структур породы. Они весьма характерны для всех видов погребенных серных руд, в том числе для перетолженных и озерных. В поверхностных рудах сера вся мелкозернистая (обычно менее 1 мм) и оптическая ориентировка всех мелких зерен и вкрапленников различна.

Пирит в погребенных серных рудах замещения очень характерен. Особенно его много в нижних горизонтах месторождений Новое, Криштофовича и др. Пирит в погребенных серных рудах замещения преимущественно вторичный. Образуется он за счет замещения самородной серы, образуя присыпки и полные псевдоморфозы. В некоторых случаях совместно с пиритом сера замещается вторичным пластинчатым алунитом. Такое одновременное замещение может быть объяснено гидролизом серы при повышенных температурах (серные руды в верхней части погребенного эффузивного купола на границе Западного и Центрального участков месторождения Новое).

Кварц, тридимит и кристобалит характерны только для погребенных серных руд и не встречаются практически в современных залежах всех типов.

Переотложенные серные руды, выделяемые здесь впервые, не менее широко распространены по сравнению с озерными рудами и серными рудами замещения. К этому типу можно отнести руды агломератовых шлейфов по периферии вулканических аппаратов (Аверьянов и др., 1968), обнаруженные в среднечетвертичных и современных пролювиальных отложениях хребта Криштофовича, а также ориги-



Фиг. 6. Котловинная богатая серная руда. Месторождение Новое, западный участок Поляр. штупф, 0,7 нат. вел.

нальные котловинные руды, встреченные в верхнечетвертичных кальдерных отложениях на поверхности и в среднечетвертичных кальдерных отложениях, погребенных в породах месторождений Новое, кратера Мачеха, Криштофовича и Заозерное.

Обломки котловинных руд откладывались в котловинах в пределах вулканических аппаратов и не претерпели такой длительной транспортировки, как руды агломератовых шлейфов, а затем после переотложения были вторично осернены. Типичный образец такой руды представлен на фиг. 6. Видно, что обломки разнообразны по облику, часть из них окатана и в окатанных обломках сера по периферии выщелочена (светлая каемка). Минеральный состав котловинных руд в целом не отличается от минерального состава озерных серных руд; однако в котловинных рудах в больших количествах присутствуют неизменные породы, сохранившиеся в центральных частях крупных обломков. Среди обломочного материала можно видеть кварциты, опалиты, аргиллизированные эффузивы с серой и без серы различного облика и структуры.

Руды фумарольные, серных потоков достаточно подробно описаны в литературе (Власов, 1958; Wata-

пабе, 1940; Аверьянов, 1966); поэтому их характеристика здесь не приводится.

Инъекционные серные руды характеризуются жилами, гнездами и вкрапленностью чистой кристаллической серы, раскристаллизованной из расплава в различных породах. Инъекционная сера, названная И. П. Аверьяновым (1966) регенерационной, имеется во всех залежах в подчиненном количестве. В поверхностных залежах она обнаружена в основаниях фумарольных бугров, в погребенных залежах — в виде крупных гнезд — в лавовых потоках и верхних частях эффузивных куполов (месторождение Новое), в виде мелкой вкрапленности в неизменных некках (см. фиг. 3) и подошвах лавовых потоков, излившихся на сероносные породы (месторождение Новое). Образование инъекционной серы сопровождается ее выплавкой из ранее образованных руд, перераспределением и перекристаллизацией ее в разнообразных породах.

### Условия образования вулканогенных серных руд

Основываясь на данных детального изучения месторождения Заозерное, а также некоторых Камчатских, Г. М. Власов и Е. Д. Петраченко (1965) считают, что в их формировании главное значение имеют структурный и литологический контроли, которые в сочетании приводят к образованию сложно построенных этажных залежей в уже сформированной толще вулканогенных пород. Большое значение при этом придается экранирующим горизонтам, представленным плотными «пепловыми туфами», а также лавами. И. П. Аверьянов (1965), анализируя первичный состав вмещающей серу толщи на месторождении Заозерное, отдает предпочтение литологическому фактору, считая, что процесс осернения сингенетичен накоплению вмещающих серу пород. Сера, по его мнению, связана с кратерно-озерными отложениями, в том числе с илами, которые ранее считались экранирующими пепловыми туфами, и грубообломочными породами пестрого состава.

Бурение на участке Серное Кольцо Заозерного месторождения показало не крутопадающее падение их вдоль зоны разлома, ожидавшееся по условиям метасоматического генезиса руд, а согласно залегающее с вмещающими вулканогенно-осадочными породами. Гипотеза о крутопадающем залегании рудных тел месторождения Новое, принятая в начале геологами при поисковой разведке, также не подтвердилась (см. фиг. 4).

В одной из первых монографий по курильской сере, являющейся отчетом по разведке серы на о-вах Кунашир и Итуруп, отмечена важность геоморфологического контроля серных руд: незначительные запасы отмечаются в кратерах (фумарольных полях), прорезанных ущельем реки; средние запасы — в неэродированных кратерах; наконец, максимальные концентрации серы обнаружены в кратерах, заполненных водой (озеро Кипящее). Объясняя накопление погребенных руд, вероятно, следует учитывать этот вывод, касающийся современного серообразования.

В процессе поисков месторождений и отдельных залежей серы практически не представляется возможным в полной мере использовать тектонический фактор. Наличие разломов, контролирующих фумарольные поля, — только предположение, хотя в некоторых случаях разломы могут явиться решающим условием в локализации серы (бассейн р. Куйбышева). В общем плане серные залежи связаны с теми же региональными и оперяющими разломами, которые служат подводными каналами вулканов. Конкретно же серопроявления связаны с вулканической тектоникой самих вулканических аппаратов.

Специфика вулканической тектоники состоит в развитии кольцевых и штокверковых систем трещин. Кольцевые нарушения образуются при внедрении некков, куполов, кальдерном обрушении и т. д. Так, во внутренних склонах кальдеры Новая отмечается система послерудных ступенчатых сбросов, а в центре происходит современная газовой-гидротермальная деятельность, с которой связано и современное серообразование. Эта деятельность связана со штокверковой системой трещин дна кальдеры.

Как показали изотопные исследования, выполненные А. Ю. Лени в 1968 г., образование серы связано с окислением входящего сероводорода кислородом грунтовых вод или кислородом воздуха. Самые благоприятные условия для такого серообразования создаются в кальдерах, где система донных трещин служит прекрасным проводником вулканических газов. По этим же трещинам легко проникают поверхностные воды, скапливающиеся в котловине. Прекрасным примером такого рода является кальдера вулкана Головнина. Именно в кальдерах создаются благоприятные условия для захоронения серных руд, причем особенно в кальдерах вулканических хребтов, где имеется возможность захоронения их не только продуктами самого кальдера-вулкана, но и продуктами извержений рядом расположенных вулканических аппаратов.

Достаточно четкими показателями физико-химической среды, в которой образуется сера, являются сопутствующие сере минералы современных залежей, а также хорошо изучен-

ные параметры современных физико-химических обстановок. Температура серообразования составляет менее 100° С, а рН — менее 4. О температурах плавления и перекристаллизации серы можно судить по температурам расплавленной лавы, входящей в соприкосновение с серной рудой, температурам, замеренным в гидротермальных вулканических системах различных районов, а также, вероятно, по ассоциации перекристаллизованной серы с тримитом.

Особый интерес представляет образование серных руд замещения, сохранивших реликтовую структуру лав и туфов. Замещение принято считать метасоматическим процессом, т. е. осернение происходит параллельно кислотному выщелачиванию пород без нарушения их сплошности, о чем говорят псевдоморфозы серы и опала по зональным вкрапленникам плагиоклаза. Замещение происходит в fumarольных полях, в кратерных озерах, в зонах действия серных источников. В погребенных месторождениях обнаружены целые пласты лав, замещенных серой и опалом, а также и другими минералами, мощность которых достигает 15 м. Образование серных руд замещения характеризуется их значительным уплотнением, что типично для многих гидротермальных рудных месторождений.

Изучение соотношений установленных типов серных руд в различных проявлениях серы Курильских островов позволяет выделить типы залежей (месторождений) (табл. 3).

В табл. 3 не включены «чечевичные» серные руды озера Кипящее ввиду их малой значимости и экзотичности.

Таблица 3

Типы залежей серы Курильских островов

Залежь (месторождение)	Тип серной руды	Пример
<i>Главные</i> Кальдерно-озерные (современные и погребенные)	Озерные Переотложенные Замещения Инъекционные	Новое Заозерное Криштофовича
Сублимационные (поверхностные)	Фумарольные Замещения Инъекционные	Океанское Менделеева
<i>Второстепенные</i>		
Пролувиальные Трещинно-гидротермальные	Переотложенные Замещения	Криштофовича Бассейн р. Куйбышевка
Серные потоки	Серных потоков	Берутарубе
Отложения источников	Минеральных источников Замещения	Океанское Алехинские источники Серные источники (о-в Уруп)

## Выводы

1. Наиболее крупные и перспективные месторождения самородной серы на Курильских островах — это среднечетвертичные залежи в кальдерных отложениях.

2. Минеральный состав серных руд определяется главным образом первичным сероотложением, в процессе которого образуются преимущественно сера и опал, и изменением погребенных серных руд. Последние, кроме опала, часто содержат кварц, кристобалит и тримит. При глубинном гидротермальном изменении серных руд, кроме перекристаллизации серы и кремнезема, происходит образование вторичного пирита и части алунита.

3. Накопление серных руд в кальдерных отложениях происходит сначала сингенетично с накоплением вмещающих пород и распространяется на глубину, не превышающую возможности проникновения кислородсодержащих грунтовых вод путем замещения неизменных пород.

4. Предложен вариант классификации серных залежей, основанный на изучении современного сероотложения и выделенных типах руд в современных и древних залежах.

5. Первоочередными задачами дальнейших поисковых и разведочных работ на Курильских островах является выявление погребенных кальдерных отложений в пределах вулканических хребтов. Нет основания считать, что главные запасы кальдеры Головнина исчерпываются илами кратерного озера Кипящее. Здесь необходимо исследование толщи илов озера Горячее. По-видимому, большая часть серных руд в вулканических хребтах скрыта под более молодыми вулканическими образованиями среднего — верхнего плейстоцена — голоцена.

## ЛИТЕРАТУРА

- Аверьянов И. П. Новые данные о вулканических отложениях самородной серы.— Докл. АН СССР, 1965, 163, № 4.
- Аверьянов И. П. О классификации вулканических отложений самородной серы.— Труды Сахалинск. компл. н.-и. ин-та, 1966, вып. 16.
- Аверьянов И. П., Знаменский В. С., Мосиондз К. А., Пискунов Б. Н. О новом типе серного оруденения на о-ве Уруп (Курильские острова).— Геол. рудн. месторожд., 1968, № 5.
- Аверьянов И. П., Храмова Г. А. Геологическое положение и особенности литологического состава кратерно-озерных отложений.— В кн. «Вулканические фации Камчатки». Изд-во «Наука», 1969.
- Власов Г. М. Вулканические отложения серы и некоторые вопросы близ-поверхностного рудообразования.— Труды Лаб. вулкан. АН СССР, 1958, вып. 13.
- Власов Г. М., Петраченко Е. Д. Метасоматические месторождения серы Камчатки и Курильских островов.— Сов. геология, 1965, № 5.
- Горшков Г. С. Вулканизм Курильской островной дуги. Изд-во «Наука», 1967.

- Еркин В. М.* Фациальные разновидности сероносных вторичных кварцитов.— Докл. АН СССР, 1969, 184, № 5.
- Мархинин Е. К.* Вулканы острова Кунашир.— Труды Лаб. вулкан. АН СССР, 1959, вып. 17.
- Набоко С. И.* Образование озерной серы вулкана Головинна.— Бюлл. вулканолог. станций, 1958, вып. 27.
- Такахаси И.* Парагенезис минералов иловых серных руд рудника Нагуро.— Ж. японск. ассоц. мин., петрогр. и эконом. геологов, 1958, 48, № 6 (пер. с японск. Фонды Гос. публ. научно-техн. библ.).
- Шилов В. Н., Федорченко В. И. и др.* Опыт комплексного исследования района современного и новейшего вулканизма (на примере вулканов хребта Вернадского, о-в Парамушир).— Труды Сахал. компл. н.-и. ин-та, 1966, вып. 16.
- Ямагути Т.* Типы залежей серы вулканического происхождения и изменение вмещающих пород.— «Тисицу гакку дзасси», 1937, 44, № 522 (пер. с японск., фонды Гос. публ. научно-техн. библ.).
- Kato T., Yamaguti T., Ogawa U., Yosida T.* The Sulphur deposits of the Yonago.— Ogusi type.— Jap. j. of geol. and geogr., 1940, 18, N 3—4.
- Watanabe T.* Eruptions of molten sulphur from the Siretoko — Jōsan volcano, Hokkaido, Japan.— Jap. j. of geol. and geogr., 1940, 18, N 3—4.

#### К ВОПРОСУ О ПРОМЫШЛЕННОЙ ЗНАЧИМОСТИ КРАТЕРНО-ОЗЕРНЫХ И МЕТАСОМАТИЧЕСКИХ ОТЛОЖЕНИЙ ВУЛКАНИЧЕСКОЙ СЕРЫ НА КУРИЛЬСКИХ ОСТРОВАХ

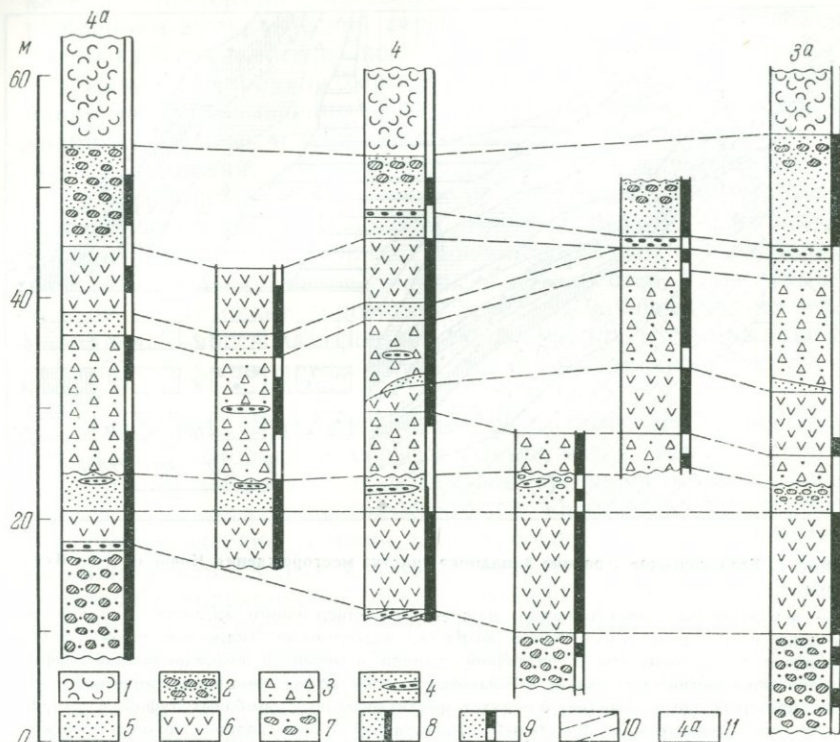
*И. П. Аверьянов*

При решении вопроса о роли кратерно-озерных отложений в балансе промышленных запасов серных руд большую помощь может оказать краткое рассмотрение истории четвертичного вулканизма Курильских островов. Специальными исследованиями (Опыт комплексного исследования..., 1966; Горшков, 1967) установлено, что наибольшая вспышка вулканических процессов приходится в этом районе на ранне-среднечетвертичное время, когда было в основном закончено формирование преобладающей части вулканических построек и прежде всего сооружений вулканических хребтов, где поиски промышленных скоплений серных руд в настоящее время представляются наиболее реальными (Аверьянов, 1969). Подсчеты Г. С. Горшкова (1967) показали, что на Курильских островах среди общей площади 5345 км<sup>2</sup> плейстоценовых лав на долю построек вулканических хребтов приходится около 60%. В голоценовую и историческую эпохи для рассматриваемой территории на фоне общего сокращения мощности вулканических процессов отмечается некоторая активизация малоперспективных в отношении серных

накоплений аппаратов типа одиночных конусов. Деятельность же эруптивных центров в системе вулканических хребтов сократилась настолько, что изверженный ими материал от общей площади изверженных пород составляет всего лишь 30—40%.

Даже краткий обзор истории четвертичного вулканизма Курильских островов дает основание полагать, что размеры современных кратерных депрессий и масштабы газовой гидротермальной деятельности в околожерловых участках действующих вулканов несоизмеримы по сравнению с таковыми для вулканических центров этого же района плейстоценового времени. Поисково-съёмочными и тематическими работами установлено, что площади вскрытых эрозией измененных высококремнистых пород плейстоценового возраста достигают нередко 15—20 км<sup>2</sup> (Опыт комплексного исследования..., 1966), в то время как такие же образования голоценовой и исторической эпох имеют здесь поля, площади которых не превышают первые сотни квадратных метров. Дополнительно к сказанному следует обратить внимание на факт обнаружения в плейстоценовой постройке вулкана Буревестник на о-ве Итуруп (вулканический хребет Богатырь) хорошо вскрытых эрозией литифицированных кратерно-озерных отложений доголоценового возраста, общая мощность которых оценивается в 180—200 м при диаметре формировавшей их кратерной воронки в 1,7—2,0 км. К числу одновозрастных с этими бесспорно кратерно-озерными отложениями может быть отнесена и пачка отчетливо-слоистых сероносных пород Западного участка поля измененных пород того же вулкана, входящая главной составной частью в промышленную залежь серных руд месторождения Новое. Пласты насыщенных самородной серой обломочных пород по своему генезису могут быть отнесены к категории отложений, формировавшихся в условиях замкнутого водоема доголоценовой кратерной депрессии (фиг. 1). На это указывают многие признаки, в числе которых можно привести примеры наличия шаровой и мелкощебенчатой (типа лавокластовой) отделистости в измененных до состояния опалитов интрузивных лавовых потоках. Общая мощность продуктивного горизонта серных руд водно-осадочного происхождения оценивается в 60 м (фиг. 2).

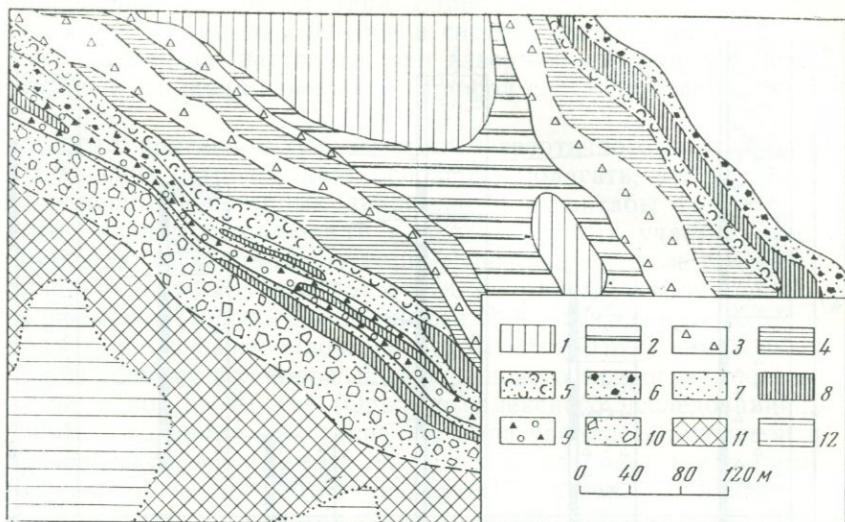
На Курильских островах находки в вулканических хребтах мощных толщ доголоценовых кратерно-озерных отложений неединичны. На о-ве Парамушир эти образования картированы на участке «Серное кольцо» Заозерной группы серопроявлений (Аверьянов, Храмова, 1969); их кратерно-озерная природа подтверждена результатами детальных поисково-съёмочных работ. В составе Заозерной группы серо-



Фиг. 1. Литологические разрезы продуктивной водно-осадочной толщи Западного участка месторождения Новое

1 — пласт нацело опализированных бомбовых туфов; 2 — сероносные опализированные песчано-илистые отложения, содержащие включения крупных обломков измененных пород; 3 — среднеобломочные конгломерато-брекчии, переходящие по направлению к профилю 3а в крупнообломочные гравелиты; 4 — внутриформационные включения линзовидных прослоев гравелитов; 5 — литифицированные сильно обогащенные самородной серой песчано-илистые отложения; 6 — выклинивающиеся потоки нацело опализированных и пропитанных самородной серой андезито-базальтов; 7 — крупнообломочные конгломерато-брекчии с включениями осерненных опалитов и совершенно неизмененных андезито-базальтов; 8 — участки разреза, обогащенные самородной серой; 9 — участки выщелоченных руд (серная минерализация наблюдается на некотором удалении от магистральных профилей); 10 — части разреза, прослеженные по простиранию отдельных пластов; 11 — номера магистральных разведочных профилей, отстоящих друг от друга на 50 м

проявлений к категории диагенезированных доголоценовых кратерно-озерных отложений может быть отнесена также и мощная (около 100 м) пластообразная залежь серных руд участка «Скалистого», залегающая с явным угловым несогласием на измененных породах стратотолщи. В историче-



Фиг. 2. Геологическое строение Западного участка месторождения Новое на о-ве Итуруп

1 — неизменные лавовые потоки нижне-среднечетвертичного возраста; 2 — лавовые потоки нижне-среднечетвертичного возраста, подвергшиеся гидротермальному метаморфизму; 3 — горизонты в различной степени измененной вулканокластики эффузивно-пирокластической пачки; 4 — лавовые потоки эффузивно-пирокластической пачки, претерпевшие изменения; 5 — пласт опалитизированных бомбовых туфов; 6 — горизонт конгломерато-брекчий нижней продуктивной пачки водно-осадочных отложений; 7 — пласты литифицированных сероносных алевролитовых песчаников; 8 — опалитизированные и осерненные лавовые потоки нижней продуктивной пачки водно-осадочных отложений; 9 — горизонт конгломерато-брекчий с внутриформационными линзовидными прослоями гравелитов; 10 — конгломерато-брекчии с обильными обломками осерненных опалитов и неизменных андезитов-базальтов; 11 — опалитизированные бессерные лавовые потоки и пласты вулканокластики стратотолщи, подстилающей продуктивные горизонты водно-осадочных отложений; 12 — неизменные лавовые потоки разрушенного вулканического конуса

ское время интенсивно насыщенные (до 50—60%) самородной серой породы этой слоистой толщи оказались прорванными вулканическим каналом конуса Билибина и погребенными под изверженным материалом, выброшенным по нему.

При подготовке месторождения Новое на о-ве Итуруп к промышленному освоению оценка руд Западного участка с позиций кратерно-озерного генезиса позволила с высокой точностью прогнозировать распространение серной минерализации на глубину, что подтвердилось при разбуривании площади разведочными скважинами.

Практика геолого-поисковых и разведочных работ на вулканогенных месторождениях серы Курильских островов по-

казала, что термин «метасоматоз» применительно к месторождениям вулканической серы получил свободное толкование. Ряд специалистов под метасоматическими понимают отложения самородной серы в порах и пустотах выщелачивания пород, измененных до состояния мономинеральных, кварц-алунитовых и кварц-гидрослюдистых опалитов. Не вызывает сомнений, что вмещающие серную минерализацию высококремнистые породы сами по себе образуются метасоматическим путем в процессе обменных реакций раствор—порода. Не вызывает также сомнений и то, что незначительная (единицы процентов) часть отложившейся в них самородной серы может относиться к метасоматической; но подавляющая масса самородной серы в рудах с содержанием ее в 50—70% не могла отложиться метасоматическим способом.

В породах глубокого гидротермального метаморфизма отложение самородной серы осуществляется выше уровня циркуляции метеорных вод, нижней границей которого является зона дегазации и глубинного вскипания гидротерм. Физико-химические условия в зоне сероотложения и формирования ультракислых и кислых гидротерм фактически препятствуют нахождению серообразующих соединений (сероводорода и сернистого газа) в равновесном состоянии, т. е. отложение подавляющей массы самородной серы в пористых высококремнистых породах возможно при активном участии не жидкой, а газовой фазы этих соединений. Отсюда становятся понятными обычно наблюдаемые на месторождениях вулканической серы концентрированные содержания этого минерала в породах всей метасоматической колонки и отсутствие закономерных связей серной минерализации с породами какой-либо определенной минеральной фации. Более того, самородная сера чаще всего локализуется здесь в форме небольших по размеру трубообразных, жильных и штокверковых тел, указывающих на местоположение древних выходов струй вулканических газов. Нередко в измененных породах моноопалитовой фации наблюдаются случаи выполнения самородной серой крупных пор и полостей выщелачивания с образованием так называемых «очковых» руд и руд типа «соколиного глаза», указывающие на импрегнационный способ отложения серы.

В измененных породах довольно часто можно встретить случаи выполнения самородной серой отдельных выщелоченных вкрапленников плагиоклаза или темноцветных минералов с образованием порфирировидных текстур; однако такие руды не могут быть отнесены к метасоматическим. При петрографическом изучении в различной степени измененных пород одного лавового потока или глыб «кокардового» строе-

ния устанавливается стадийность выщелачивания вкрапленников плагиоклаза, что особенно наглядно удается проследить в случаях их зональных разновидностей. В неизменных изверженных породах курильских вулканов внутренние зоны таких плагиоклазов обычно значительно обогащены анортитовой молекулой, вплоть до нахождения здесь почти чистой разновидности этого минерала. При воздействии на них кислых гидротермальных растворов удается проследить все стадии процесса выщелачивания плагиоклазов от образования внутри вкрапленников зональных щелевидных полостей до полного разрушения минерала и отложения на дне и стенках образующихся полостей налетов порошковатого опала.

Экспериментальными исследованиями установлена неустойчивость анортита, который уже при температуре, несколько превышающей  $100^{\circ}$ , и давлении 1 атм способен полностью растворяться в парах слабо подкисленной воды. Если выщелачивание плагиоклазов протекает в условиях контакта с газовой фазой содержащих серу соединений, то возникающие внутри вкрапленников зональные щелевидные полости нередко оказываются заполненными самородной серой с образованием концентрически зональных или полных псевдоморфоз. Процесс этот можно сравнить с примером растворения водой сахара в стакане и последующего заполнения освободившегося объема этого сосуда каким-либо твердым веществом (допустим, той же самородной серой). Можно ли в данном случае самородную серу считать метасоматической?

Петрографические исследования серных руд позволяют выявить в их отдельных разновидностях и другие случаи образования псевдопорфировых текстур. Наблюдаются они обычно среди литифицированных сероносных кратерно-озерных отложений, испытавших диагенез и термальный метаморфизм, в результате которых происходит перекристаллизация самородной серы вплоть до образования хорошо ограниченных крупнотаблитчатых кристаллов высокотемпературной моноклинной модификации серы. Последняя является неустойчивой кристаллографической разновидностью данного минерала и при последующем снижении температуры способна быстро перейти в ромбическую серу. В результате образуются псевдоморфозы, имеющие в пределах одного кристалла разноугасающие участки. Форма срезов таких псевдоморфоз весьма сходна с очертаниями срезов вкрапленников плагиоклазов; поэтому при невнимательном просмотре шлифов создается нередко ошибочное впечатление о наличии здесь замещенных самородной серой порфировых выделений среди эффузивных пород.

В заключение необходимо кратко остановиться на рассмотрении вопроса о поведении самородной серы в гипергенных условиях. В свое время автором была высказана точка зрения о достаточно высокой химической устойчивости вулканогенной самородной серы к процессам выщелачивания. Последующие экспериментальные исследования подтвердили эту точку зрения, но установили возможность ее быстрого окисления при участии микроорганизмов. Такие окислительные процессы были обнаружены и в природных условиях; однако их возраст до настоящего времени не подвергался обсуждению. Помимо климатических факторов, жизнедеятельность окисляющих серу микроорганизмов, по-видимому, ограничивается и определенным отрезком геологического времени. Это подтверждают находки серной минерализации в составе измененных пород верхнемелового возраста. Месторождение вулканической серы такого типа с высокими прогнозными запасами руд обнаружено в пределах Охотского вулканического пояса, в истоках р. Гижиги (Турамчинское месторождение). Современный рельеф в районе этого месторождения имеет неглубокие эрозионные врезы, что позволяет делать предположение о длительном (с верхнего мела) пребывании серных руд на поверхности и их высокой устойчивости к гипергенным процессам. Объясняется это тем, что в районе Турамчинского месторождения климат суровый, неблагоприятный для бурного развития окисляющих серу микроорганизмов.

На основании сказанного можно предполагать, что процессы микробиологического разрушения вулканогенных серных руд имеют относительно юный возраст. Этот вывод важен и в практическом отношении, так как он позволяет более оптимистически относиться к проблеме успешных поисков промышленных концентраций серных руд в районах проявления дочетвертичного вулканизма.

## ЛИТЕРАТУРА

- Аверьянов И. П.* Современная околожерловая фация измененных пород вулканов Курильских островов.— В сб. «Молодые гидротермально измененные породы и минералы Камчатки и Курильских островов». Изд-во «Наука», 1969.
- Аверьянов И. П., Храмова Г. Г.* Геологическое положение и особенности литологического состава кратерно-озерных отложений.— В сб. «Вулканические фации Камчатки». Изд-во «Наука», 1969.
- Власов Г. М.* Вулканические отложения серы и некоторые вопросы близповерхностного рудообразования.— Труды Лаб. вулканол., 1958, вып. 13.
- Горшков Г. С.* Вулканизм Курильской островной дуги. Изд-во «Наука», 1967; Опыт комплексного исследования района современного и новейшего вулканизма (на примере вулканов хребта Вернадского, о-в Парамушир).— Труды Сахалинск. компл. н.-и. ин-та, 1966, вып. 16.

**О НЕКОТОРЫХ ПРОЦЕССАХ И ЯВЛЕНИЯХ,  
НАБЛЮДАЮЩИХСЯ НА ВУЛКАНОГЕННЫХ  
СЕРНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЯХ О-ВА ИТУРУП**

(Курильские острова)

*Л. П. Зелепухин*

1. Самородная сера после своего отложения способна к перераспределению под влиянием пострудных процессов различного характера. Среди форм такого перераспределения выделяются следующие:

А. Механическое перераспределение с образованием перетолженных серных руд, которые могут составлять либо самостоятельные рудные тела, либо фракцию в различных вулканокластических и осадочных (в том числе и кратерно-озерных) образованиях. Примеры подобных образований имеются на месторождении Новое, а также описаны для одного из серопроявлений о-ва Уруп (Аверьянов и др., 1968).

Б. Термическое перераспределение самородной серы с образованием серных потоков — весьма широко распространенное явление на действующих вулканах. Серные потоки имеют мощность от нескольких сантиметров до 0,4 м и протяженность до 20 м (вулканы Берутарубе, Медвежий).

В. Химическое перераспределение, при котором сера может быть вынесена из первичных руд и переотложена в верхних горизонтах или удаленных зонах более поздними минерализованными растворами иного состава, водянными парами, возможность чего экспериментально доказана Мацубара (Власов, 1967), а также вследствие гидролиза серы (Дейнес, 1938; Хитаров, 1958; Эллис, 1960) и последующего окисления сероводорода вновь до свободной серы.

Г. Перераспределение самородной серы в ходе пострудных тектонических перемещений.

На месторождении Новое нами в зонах тектонических нарушений главным образом сбросо-сдвигового и сбросового характера обнаружены руды, представленные плавленой серой с характерной равномерно-зернистой структурой оранжево-желтого цвета. Эта сера выполняет межглыбовые пустоты в тектонической брекчии. В массе серы нередки «висячие» обломки вмещающих пород, представленные массивными метасоматическими серными рудами, на которых отчетливо проявляются признаки раздавливания в виде весьма интенсивной мельчайшей трещиноватости. Многие обломки имеют зональное строение: внутренняя часть их представлена серной рудой, а внешняя — пористыми опалитами с редкими мелкими включениями серы. Некоторые обломки нацело лишены серы, имея при этом повышенную пористость. Очень

часты случаи выплавления серы в борозды и выщерблины зеркал скольжения, а также нередко прекрасные серные слепки с зеркал скольжения. Все эти особенности позволяют рассматривать данный тип серных руд, как регенерированный в процессе пострудной тектоники. В зонах тектонических нарушений, представленных зонами дробления, при трении обломков в процессе перемещения относительно друг друга повышение температуры могло оказаться достаточным для выплавления полностью (мелкие обломки) или частично (крупные обломки) серы из массивных серных руд. Затем сера была выжата в свободные пространства — межглыбовые пустоты, борозды на зеркалах скольжения и т. п.

Крупных рудных тел, сложенных такими «тектонически регенерированными» рудами, не обнаружено; однако интересен сам факт их существования, так как характеризует многообразие проявления мобильности серы.

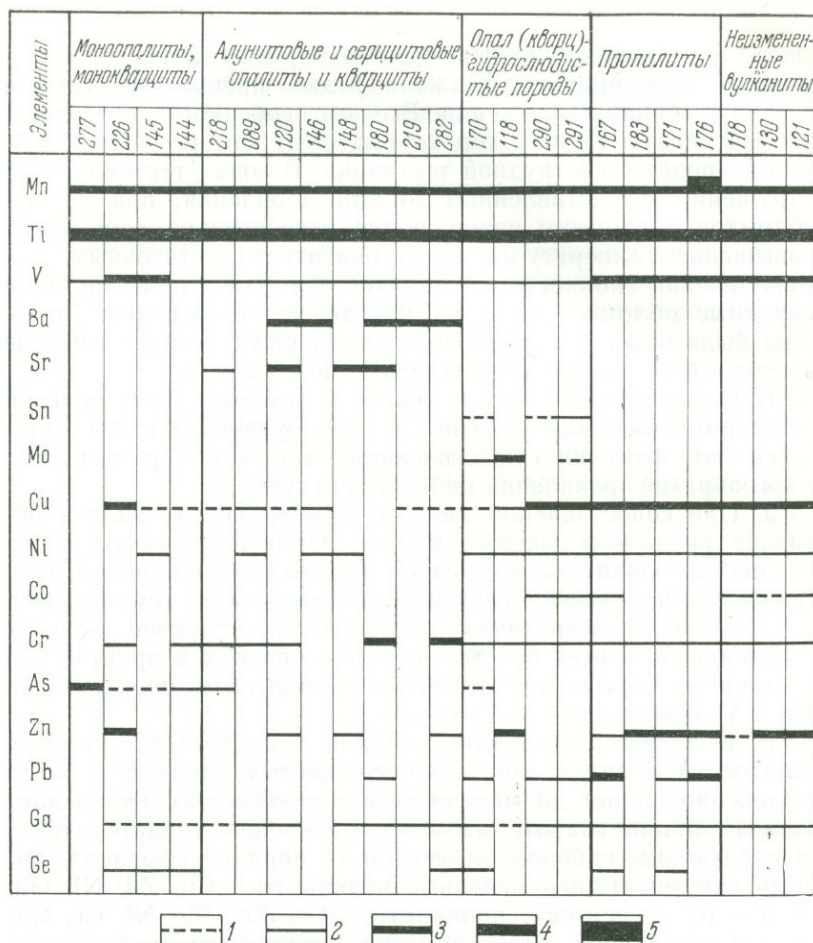
2. При сопоставлении данных спектрального анализа образцов различных гидротермально измененных пород и исходных вулканогенно-осадочных (около 800 анализов) о-ва Итуруп установлены следующие закономерности (см. фигуру).

А. Наличие «сквозных» элементов, присутствие которых установлено во всех без исключения образцах в практически постоянных количествах. Такими элементами являются Ti, Mn и V. Почти «сквозные» Ga и Sr.

Б. Количество элементов сначала повышается, достигая максимума в опал(кварц)-гидрослюдистых породах, а затем постепенно падает до минимума в моноопалитах (монокварцитах). Фации гидротермального изменения характеризуются следующим набором элементов (в порядке убывания, помимо сквозных): неизменные вулканиты — Cu, Zn, Ni, Ga, Sr, Co (6 элементов); пропилиты — Cu, Zn, Pb, Ni, Cr, Ga, Ge, Co (от 5 до 8 элементов); опал(кварц)-гидрослюдистые породы — Cu, Ni, Sr, Ga, Zn, Pb, Co, Ge, Mo, Sn, As (от 6 до 11 элементов); алунитовые опалиты (кварциты) — Ba, Sr, Cr, Ga, Cu, Zn, Ni, Pb, As (от 4 до 9 элементов); монокварциты (моноопалиты) — As, Ge, Cu, Cr, Zn, Ga (от 1 до 6 элементов).

Подобная зональность в распределении элементов-примесей описана японскими геологами для гидротермально измененных пород месторождений «Кууроко».

3. Для зональности гидротермально измененных пород, сопровождающих и вмещающих серное оруденение на месторождениях о-ва Итуруп, характерно симметричное расположение зон вдоль разломов с осевой фацией, представленной моноопалитами (монокварцитами). При этом краевые из однотипных зон имеют, как правило, значительно большие мощности, чем центральные.



Распределение элементов-примесей в наиболее характерных образцах (277, 226, ..., 121) различных фаций гидротермально-измененных пород

1 — следы; 2 — 0,003; 3 — 0,03; 4 — 0,1; 5 — 0,3 вес. %

В четвертичных вулканогенно-осадочных породах нижняя часть колонки, характеризующаяся переходом от неизмененных пород через пропилиты, опал (кварц)-гидрослюдистые породы и алунитовые опалиты (кварциты) к монокварцитам (моноопалитам), отражает изменение пород в результате нарастания волны кислотности. Верхняя же характеризуется сменой фаций в обратном порядке, отражает процесс постепенного снижения кислотности растворов в результате снижения кислотности растворов при их нейтрализации вмещающими породами и метеорными водами. С этой позиции

уменьшение мощностей верхних зон объяснимо последовательным разбавлением растворов по мере приближения их к поверхности. Серное оруденение тяготеет к монокварцитовой (моноопаловой), а также к нижним — алунитовой и опал(кварц)-гидрослюдистой фациям. В верхних одноименных зонах осернение значительно слабее. В случае благоприятного литологического разреза образуются пласто- и линзообразные тела, сложенные главным образом рудами замещения. При однородности разреза эффузивных пород образуются секущие, главным образом крутопадающие тела, сложенные как рудами замещения, так и прожилково-вкрапленными рудами.

В разрезах гидротермально измененных пород иногда наблюдается многократное повторение одноименных фаций. При пестроте пород, слагающих разрез местности, подобное явление объяснимо избирательным изменением благоприятных пород. В случае же однородности пород разреза это объясняется образованием одноименных зон в колонках соседних раствороподводящих каналов на разных гипсометрических условиях. Чаше, однако, эти процессы взаимосвязаны.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Аверьянов И. П., Знаменский В. С., Мосиондз К. А., Пискунов Б. Н.* О новом типе серной минерализации на о-ве Уруп (Курильские острова).— Геол. рудн. месторожд., 1968, № 5.
- Власов Г. М.* Выступление на семинаре по вулканогенной сере.— В сб. «Материалы семинара по вулканогенной сере». Хабаровск, 1967.
- Дейнес О.* Происхождение вулканических отложений серы.— В кн. «Переводы по геологии и полезным ископаемым», № 105. Комитет по делам геологии при СНК СССР, Центр. геол. библиот. Л., 1938.
- Хитаров Н. И.* Задачи исследований в районах современного вулканизма в связи с вопросами глубинного рудообразования.— Труды Лаб. вулканол., 1958, вып. 13.
- Эллис А. Дж.* Растворимость сульфида цинка в воде.— В кн. «Проблемы эндогенных месторождений», вып. 1. ИЛ, 1960.

#### НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ О МЕСТОРОЖДЕНИЯХ СЕРЫ В ТРУСОВСКОМ УЩЕЛЬЕ

*В. П. Петров, В. С. Знаменский*

Издавна известные месторождения серы в Трусовском ущелье близ селений Дез, Абано и Кетерси, описанные в свое время одним из авторов (Петров, 1933), мы посетили вновь летом 1969 г.

В этом ущелье на протяжении около 5 км имеется несколько десятков проявлений серы и сероводородных газов, расположенных среди глинистых сланцев юры и речного галечника. В прошлой статье главное внимание было уделено выходу серы среди речной гальки непосредственно в русле Терека. Указывалось тогда, что в районе серно-щелочных источников, выделяющих большое количество сероводорода (несколько выше них), располагаются сухие выходы газа. Сланцы вокруг выходов газа загипсованы; кроме того, в местах, укрытых от дождя, выделяется керамогалит. Описаны были также остатки старых горных работ, где отвалы сцементированы серой.

Сейчас выход газа у сел. Кетерси, наиболее подробно описанный в 1931 г., вновь осмотреть не удалось, так как Терек во время последнего довольно сильного паводка, имевшего место около четырех лет назад, сильно изменил русло и сейчас течет примерно там, где располагался этот выход газа.

Поэтому во время посещения ущелья в 1969 г. мы обратили все наше внимание на выходы газа из сланцевого основания местности. На левом, Казбегском, берегу ущелья таких выходов довольно много. Их хорошо видно издали, так как места выхода газа полностью лишены растительности и имеют белесую окраску из-за большого количества белых солевых выцветов. Площадь каждого газового выхода довольно велика; освобождается от растительности обычно 15—20 м по фронту склона, а осыпь отсюда опускается языками на 20—25 м вниз по склону.

Непосредственно на дневную поверхность сера не выходит; для того чтобы получить ее образцы, необходимо снять покрывающие выход развалы, сложенные осветленными сланцами.

Чтобы изучить строение месторождения на выходе осерненных пород, в 0,5 км вверх по склону от башен сел. Кетерси был выкопан небольшой шурф, в котором описан разрез (см. фигуру):

1. В основании разреза залегают карбонатные юрские глинистые сланцы того же типа, что и развитые в районе, но осветленные вдоль трещин на расстояние 1,5—2,0 см от них.

2. Зона осернения. Сланец значительно более трещиноват, чем ниже, и осветлен целиком; вдоль трещин выделяется самородная сера, образующая присыпку, и мельчайшие кристаллики на поверхности сланца; мощность 20—30 см.

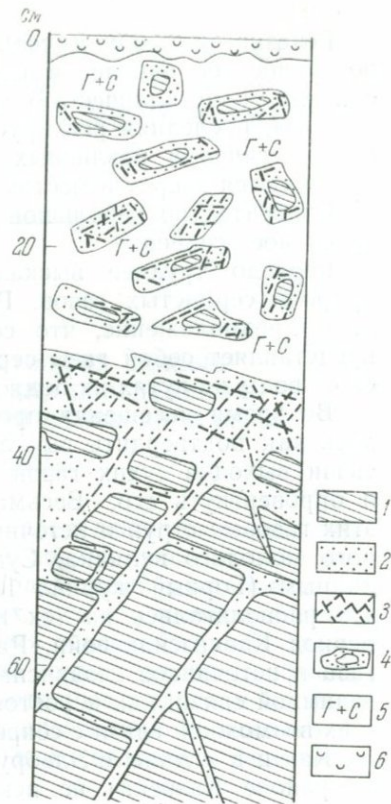
3. Верхняя зона. Сланец почти потерял свою сплошность; трещины расширяются, и сланец на выходах оползает по склону, постепенно переходя в делювий. В составе пород зоны сера отсутствует; здесь много осветленного сланца и мелких кристалликов новообразованных минералов, в первую очередь гипса; мощность 10—15 см.

На границе между второй и третьей зонами видно снижение количества серы и появление белых кристаллов — гипса и керамогалита, замещающих серу. В шурфе ощущается сильный запах сероводорода.

Микроскоп показывает, что неизменный сланец имеет известково-глинистый состав. В нем явно различаются мельчайшие зерна кальцита, составляющие основу породы — в него погружены частицы глины (гидрослюда и, по-видимому монтмориллонит) и довольно много углистого вещества.

При изменении сланца кальцит замещается гипсом. В породах, образовавшихся при растворении кальцита, выделяются кристаллы гипса размером до 2-х мм (иногда двойники типа Ласточкина Хвоста;  $N_g = 1,531$ ,  $N_p = 1,520$  (все  $\pm 0,003$ ). Кроме гипса, в больших количествах встречается новообразованный пирит и, по-видимому, реликтовый кварц. По мере движения кверху количество гипса увеличивается, и уже в сланцах зоны осернения кальцит отсутствует; появляются мелкие кристаллики серы. Гипс, как и ранее, образуется как в основной массе, так и в виде выполнений пустот и трещин породы. Много пирита, который образует скопления зерен между кристаллами гипса или густую вкрапленность в последних (особенно часто пирит приурочен к трещинкам породы). Зерна пирита в среднем достигают нескольких сотых миллиметра, но встречаются и более мелкие зерна (до 0,001 мм).

Сера образует жилки по трещинам, встречается в пустотах и образует присыпки тонких кристаллов. Наблюдается сера и в межзерновом пространстве мелкозернистого гипса. В ассоциации с серой находятся мелкокристаллический кварц и пирит.



Схематическая зарисовка стенки шурфа

1 — глинистый сланец; 2 — огипсованный глинистый сланец; 3 — трещины, выполненные прожилковым гипсом с примазками серы; 4 — делювиальные обломки, зонально измененные; 5 — гипсовая сыпучка с порошковатой серой; 6 — осыпь

Генезис самородной серы не вызывает сомнения. Близ-поверхностное окисление глубинного сероводорода создает сначала кристаллическую серу, окисляющуюся до серной кислоты; последняя реагирует с кальцитом сланца с образованием гипса и различных сульфатов алюминия, которые встречаются вверху в местах полного окисления серы.

Относительно небольшой приток газа обусловил и незначительное осернение.

Гораздо труднее высказать какие-либо соображения о природе сернистых газов. Ранее (Петров, 1933) было сделано предположение, что сероводород сухих выходов газа представляет собой газы сернистых источников, отделившиеся от воды на путях их подхода к поверхности.

Во время посещения проявлений серы в 1969 г. не удалось как подтвердить высказанное ранее предположение о связи выходов сухих газов и минеральных источников, так и опровергнуть его. Весьма важно, однако, расположение этих газовых струй и источников на склонах Казбека — крупного молодого вулкана. Судя по имеющимся в литературе данным (Горный журнал 1855 г., т. III, стр. 105), выходы эти располагались на тех же местах, что и сейчас, еще в период Кавказских войн. Расположение мест выхода сухого газа и источников независимо от наличия или отсутствия их взаимной связи, как и постоянство их расположения, говорят о их возможной связи с современным вулканизмом.

Как и в случае с Эльбрусом (Масуренков, 1961), и здесь (в районе Казбека) не исключена современная вулканическая (сульфатарная) природа газов. Обращает на себя внимание сходство казбекских газовых выходов и некоторых сульфатар Курил и окрестностей Неаполя.

К сожалению, незначительность выхода газов не позволила нам получить сколько-нибудь точных данных о их температуре.

## ЛИТЕРАТУРА

- Горный журнал, т. III, 1855.  
Масуренков Ю. П. Кайнозойский вулканизм Эльбрусской вулканической области. Изд-во АН СССР, 1961.  
Петров В. П. Материалы к изучению месторождений серы в Трусовском ущелье.— Труды Петрогр. ин-та АН СССР, 1933, вып. 3.

# ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ИЗОТОПНЫХ ДАННЫХ СЕРЫ И УГЛЕРОДА ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ СЕРНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ИЗОТОПНЫХ ДАННЫХ ПО СЕРЕ И УГЛЕРОДУ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ГЕНЕЗИСА МЕСТОРОЖДЕНИЙ САМОРОДНОЙ СЕРЫ

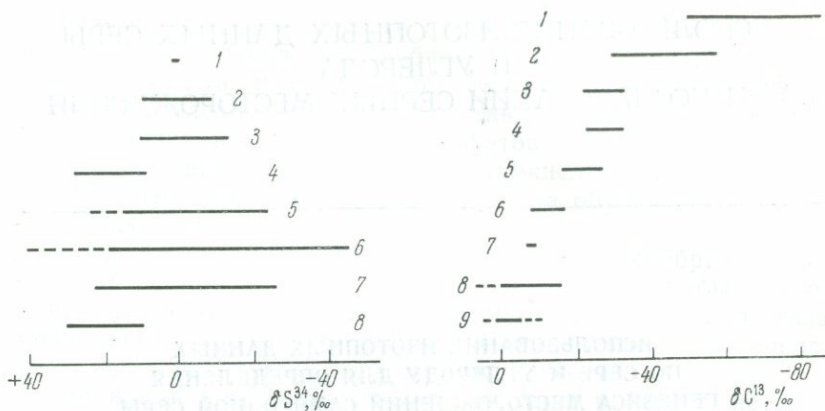
*В. А. Гриненко*

Основные закономерности распределения изотопов серы и углерода в природных объектах хорошо известны. Установлены также главные процессы разделения изотопов серы и углерода в гипергенных условиях. Все это позволяет построить изотопные модели образования основной группы экзогенных месторождений самородной серы (по классификации Н. П. Юшкина, 1968). Такие изотопные модели помогут наметить правильный подход к использованию изотопного анализа для получения дополнительных сведений о генезисе исследуемых месторождений.

Вариации изотопного состава серы в ряде природных объектов различного генезиса показаны на фиг. 1. Суммарная сера метеоритов всех типов имеет постоянный изотопный состав. В настоящее время принимается, что ювенильная сера Земли имеет тот же изотопный состав, что и сера метеоритов; от этого уровня наблюдается вариация изотопных отношений.

Различные соединения серы в вулканических эманациях обнаруживают в изотопном составе серы значительные вариации: элементарная сера и сероводород в большинстве случаев обогащены изотопом  $S^{32}$ , в то время как  $SO_2$  — изотопом  $S^{34}$ . Гидротермальные месторождения сульфидов показывают широкий диапазон значений  $\delta S^{34}$ ; но в пределах каждого отдельного месторождения вариации величин  $\delta S^{34}$  в большинстве случаев не превышают 7—8‰.

Наибольшие вариации изотопного состава обнаружены в сере биогенного происхождения, особенно в осадочных сульфидах, величина  $\delta S^{34}$  для которых варьирует от 40 до —46‰. Сульфаты эвапоритов обогащены изотопом  $S^{34}$ ; значения  $\delta S^{34}$  находятся в диапазоне от 10 до 30‰. Следует



Фиг. 1. Вариации изотопного состава серы в различных природных объектах (по литературным данным)

1 — метеориты; 2 — вулканическая сера; 3 — вулканический сероводород; 4 — вулканическая двуокись серы; 5 — гидротермальные сульфиды; 6 — осадочные сульфиды; 7 — сероводород пластовых вод; 8 — эвапориты

Фиг. 2. Вариации изотопного состава углерода в различных природных объектах (по опубликованным данным)

1 — биогенный  $CH_4$ ; 2 — углеводородные газы; 3 — нефть; 4 — наземные растения; 5 — органическое вещество морских осадков; 6 — морские растения; 7 — атмосферная  $CO_2$ ; 8 — пресноводные карбонаты; 9 — морские карбонаты

отметить, однако, что в пласте состав сульфата однороден. Сероводород пластовых вод показывает почти такие же вариации изотопного состава серы, что и осадочные сульфиды, а сероводород нефтей в большинстве случаев обогащен изотопом  $S^{34}$ .

Главным процессом, обусловившим широкую вариацию изотопного состава серы в поверхностных образцах, является бактериальная редукция сульфатов до сероводорода. Многочисленные лабораторные эксперименты доказывают, что образующийся при редукции сульфатов сероводород обогащается изотопом  $S^{32}$  по отношению к сульфату, а в последнем накапливается изотоп  $S^{34}$  (Feely, Kulp, 1957; Harrison, Thode, 1958; Nakai a. o., 1960; Kemp, Thode, 1968). Факторами, определяющими коэффициент разделения изотопов, являются скорость редукции и концентрация сульфата. Все остальные параметры — такие, как температура, концентрация органического вещества и другие, влияют на величину разделения только косвенно, замедляя или ускоряя процесс редукции. Наибольший коэффициент разделения изотопов наблюдается при очень медленной редукции; при быстрой редукции или незначительной концентрации сульфата разделе-

ние изотопов уменьшается, а в некоторых случаях и не происходит. Максимальная разница в изотопном составе выделяемой порции  $H_2S$  и сульфата — около 60%. Однако следует учитывать, что разница в изотопном составе выделенного и остаточного сульфата зависит от степени восстановления сульфата: чем меньшая доля сульфата остается невосстановленной, тем больше она может обогащаться изотопом  $S^{34}$ .

Химическое и бактериальное окисление сероводорода до серы и сульфата сопровождается незначительным фракционированием изотопов. Практически этот процесс не влияет на характер распределения изотопов серы в осадках.

Океаническая вода с растворенным в ней бикарбонатом является основной обменной системой, которая регулирует распределение изотопов углерода на поверхности земли. Этот резервуар обменивает свой углерод с  $CO_2$  атмосферы, вследствие чего двуокись углерода воздуха имеет постоянный состав со средним значением  $\delta C^{13} = -7\%$  (Keeling, 1968) (фиг. 2). При фотосинтезе растения избирательно потребляют «легкую»  $CO_2$  (Park, Epstein, 1960). Поэтому углерод наземных растений имеет величину  $\delta C^{13}$  в диапазоне от  $-22,5$  до  $-31,8\%$ , пресноводных растений — от  $-11$  до  $-26\%$ , а морских — от  $-7$  до  $-17\%$  (Галимов, 1968). По данным этого же автора, общий углерод органических веществ в морских осадках имеет значения  $\delta C^{13}$  в пределах от  $-16$  до  $-27\%$ .

Океан является бассейном, с которым связана седиментация известняков. Если происходит равновесное осаждение карбонатов, то его углерод обогащается на 4% изотопом  $C^{13}$  по сравнению с растворенным в воде бикарбонатом. Большинство морских известняков имеет величину  $\delta C^{13}$  между  $+2$  и  $-4\%$ . В том случае, когда к бикарбонату, растворенному в воде, примешивается большое количество «легкой»  $CO_2$ , возникшей в результате разложения органического вещества, может образоваться карбонат с большим отрицательными значениями  $\delta C^{13}$  (Галимов, 1968). Поэтому отмечаются морские карбонаты со значениями  $\delta C^{13}$  около  $-10\%$ , а в пресноводных карбонатах значение  $\delta C^{13}$  понижается до  $-16\%$ . Однако следует отметить, что за счет окисления органического вещества морских осадков, обогащенного изотопом  $C^{12}$  не более чем на 27%, не могут образоваться более «легкие» карбонаты.

Большое обогащение изотопом  $C^{12}$  показывают нефти — величина  $\delta C^{13}$  для них варьирует от  $-21$  до  $-32\%$  (Галимов, 1968). Углеводороды газовой фазы обогащены еще на 10—20% легким изотопом по сравнению с веществом нефти. Наиболее легкий изотопный состав ( $\delta C^{13}$  от  $-50$  до  $-86\%$ ) обнаружен в метане, который образуется при бак-

териальном разложении органического вещества. При этом же процессе образуется  $\text{CO}_2$ , в котором накапливается тяжелый изотоп углерода.

### Изотопный состав серы сингенетических месторождений

Рассмотрим характер вариаций изотопного состава серы и углерода в различных минералах при образовании сингенетических месторождений с источником серы внутри водоема. При этом следует рассмотреть два крайних случая.

Первый случай относится к плохо аэрируемым бассейнам, в которых редукция сульфата протекает в верхних слоях ила. Относительно сульфата система является открытой, так как в области деятельности бактерий имеется практически неограниченное количество сульфата. Поэтому фракционирование изотопов серы определяется интенсивностью сульфатредукции.

Данные лабораторных опытов по разделению изотопов при бактериальной редукции сульфатов и результаты исследований морских и озерных осадков позволяют проследить в общих чертах изменение изотопного состава восстановленной серы в зависимости от интенсивности процесса (табл. 1). Из приведенных данных видно, что интенсивность образования сероводорода в исследованных природных осадках была в несколько раз меньше, чем в лабораторных опытах. Это как бы объясняет большее фракционирование изотопов серы

Таблица 1

Зависимость изотопного эффекта от интенсивности сульфатредукции

Объект	Интенсивность образования $\text{H}_2\text{S}$ , мг/кг в сутки	Обогащение $\text{H}_2\text{S}$ изотопом $\text{S}^{32}$ ‰	Источник
Лабораторный ферментатор	100	4	Naikai, Jensen, 1960
То же	30	10	Там же
» »	10	17	» »
» »	2,4	27	Jones, Starkey, 1962
Озеро Соленое	1	4,0	Иванов, 1964
Санта Барбара	0,1	4,6	Kaplan a. o., 1960
Черное море	0,25	4,7	Виноградов и др., 1962; Сорокин, 1962
То же	0,1	4,6	Там же
» »	0,01	5,0	» »

в природных условиях. Однако и в природных условиях при большом привносе органического вещества в осадки интенсивность сульфатредукции становится высокой. Так, в литоральных областях бассейнов интенсивность образования  $H_2S$  достигает 24 мг/кг ила в сутки (Иванов, 1964). Казалось бы, что в этих случаях следует ожидать уменьшения фракционирования изотопов серы. Однако следует учитывать, что при улучшении условий деятельности бактерий их популяция увеличивается и интенсивность, приходящаяся на каждую бактерию (от чего и зависит изотопный эффект), возрастает меньше. Вероятно, поэтому возрастание интенсивности редукции в природных условиях на порядок приводит к уменьшению изотопного эффекта на 5‰, в то время как в лабораторных опытах — на 10‰. Если исходить из результатов анализа природных образцов, то можно заключить, что и при интенсивности образования  $H_2S$  в морских осадках порядка 100 мг/кг ила в сутки выделяющийся  $H_2S$  будет обогащен изотопом  $S^{32}$  не менее чем на 30‰ по сравнению с исходным сульфатом. Другими словами, при редукции сульфатов на поверхности ила или в воде образующиеся сероводород, а затем и самородная сера будут всегда иметь отрицательные значения  $\delta S^{34}$ .

Эти общие заключения можно подтвердить результатами анализа восстановленных соединений серы из ила одного из Азовских лиманов, редукция в которых протекает очень интенсивно — значение  $\delta S^{34}$  понижается до  $-25\text{‰}$ .

В бассейне с сероводородным заражением выпадение самородной серы, карбоната и гипса происходит из большого объема, довольно гомогенного по составу; поэтому изотопный состав каждого из этих соединений должен быть довольно однородным для большой площади осадков. Интен-

Таблица 2

Изотопный состав различных форм соединений серы в поверхностном слое восстановленных осадков,  $\delta S^{34}$  (в ‰)

Водоем	Сульфид	Пирит	Сера	Сера органическая	Сульфат	Источник
Черное море, Eh = $-200$ мв	-2,94	-2,74	-2,49	-2,81	+2,10	Виноградов и др., 1962
Черное море	-3,21	-2,06	-3,13	-2,89	—	Там же
Санта Барбара, Eh = $-170$ мв	-2,72	-2,66	-2,52	-2,31	+2,69	Kaplan а. о., 1963
Фиорд Милфорд, Eh = $-100$ мв	-2,89	—	-2,29	—	+1,83	Kaplan а. о., 1960

сивное образование сероводорода, обогащенного изотопом  $S^{32}$ , приведет к накоплению в сульфате воды изотопа  $S^{34}$ , и по мере утяжеления сульфата выделяемый позже сероводород будет меньше обогащаться изотопом  $S^{32}$ . Поэтому при переходе от нижних слоев осадков к верхним следует ожидать постепенного обогащения как самородной серы, так и гипса изотопом  $S^{34}$ .

В водоеме с застойным режимом не происходит интенсивного обмена углекислоты, растворенной в воде, с углекислотой воздуха; но углерод карбонатов, образующихся в этих условиях, не может быть обогащен изотопом  $C^{12}$  больше, чем углерод окисляемого органического вещества, т. е. морских водорослей и планктона, для которых величина  $\delta C^{13}$  варьирует от  $-7$  до  $-17\%$ .

Таблица 3

Изотопный состав карбонатного углерода  
в водоемах с сероводородным заражением

Объект	Горизонт	$\delta C^{13}$ , ‰
Черное море		
Вода	0 м	-3,4
»	500 м	-4,3
»	1000 м	-5,9
Придонная вода	2000 м	-6,7
Ил	0—600 см	От 1,8 до -2,6
Озеро Соленое		
Придонная вода	5 м	-16,2
Ил	0—2 см	-9,4

Примером водоема с застойным режимом вод является Черное море. Как видно из приведенных в табл. 2 данных, изотопный состав восстановленных форм серы, образовавшихся даже в разных водоемах, но с соизмеримыми скоростями редукации, варьирует всего в пределах  $8\%$ . При большой интенсивности сульфатредукции вариации в изотопном составе серы должны быть еще меньше.

Результаты изотопного анализа карбонатного углерода в подобных водоемах приведены в табл. 3. В осадках Черного моря много терригенных карбонатов; этим можно было бы объяснить отсутствие их обогащения изотопом  $C^{12}$ . Однако обращает на себя внимание тот факт, что и бикарбонат глубоких слоев воды несильно обогащен изотопом  $C^{12}$ : значение  $\delta C^{13}$  не ниже  $-7\%$ . Интересно, что и в дру-

Изотопный состав серы в Киренаикских озерах

Характеристика образца	$\delta S^{34}$ , ‰	Источник
Образец самородной серы и сульфата (получен от доктора Батлина)	-15,9	Masnamara, Thode, 1950
То же	+15,5	Там же
» »	-13,8	Harrison, Thode, 1958
» »	+0,9	Там же
» » 51,4% S	-13,3	Kaplan a. o., 1960
» » 5,2% $SO_4^{2-}$	+4,5	Там же

гом случае наблюдается похожая закономерность. В озере Солёное Архангельской области, в котором идет интенсивная сульфатредукция, органическое вещество поступает с поверхностными водами; поэтому его углерод по изотопному составу должен быть аналогичен наземным растениям, значение  $\delta C^{13}$  для которых варьирует от -22 до -32 ‰. Величина  $\delta C^{13}$  бикарбоната придонной воды озера равна -16,2 ‰, а карбоната ила -9,4 ‰.

Возможно, как предполагает Галимов (1968), разложение органического вещества в глубоко восстановительной обстановке сопровождается выделением метана, в который и переходит изотоп  $C^{12}$ . Следует отметить, что в плохо аэрируемых водоемах образуется карбонат, углерод которого беднее изотопом  $C^{12}$ , чем органическое вещество, которое подвергается разложению.

Рассмотрим теперь случай, который относится к хорошо аэрируемому бассейну, поверхностный слой ила в котором окислен, и редукция протекает в глубоких слоях осадка. Здесь мы встречаемся с закрытой системой, поскольку количество сульфата в сфере деятельности бактерий ограничено содержанием его в иловой воде. В этих условиях даже при средней интенсивности восстановления сера сульфата практически полностью переходит в  $H_2S$ ; поэтому восстановленные соединения серы должны показать тот же изотопный состав, что и сульфат водоема. Самородная сера будет однородной по изотопному составу. Правда, в случае очень тонкого окисленного слоя, медленного процесса редукции и садки гипса иловая вода может обмениваться с придонной водой; поэтому образующаяся сера покажет некоторое обогащение изотопом  $S^{32}$  по сравнению с сульфатом гипса. Но в этом случае, чем больше будет фракционирование изотопов, тем будут богаче вышележащие слои изотопом  $S^{34}$ .

В хорошо аэрируемых водоемах бикарбонат воды находится в обмене с  $\text{CO}_2$  атмосферы; поэтому образующиеся карбонаты имеют изотопный состав углерода, типичный для морских известняков (значение  $\delta \text{C}^{13}$  близко к нулю). Однако при интенсивном окислении органического вещества выделение большого количества «легкой»  $\text{CO}_2$  скажется на изотопном составе образующегося в таких условиях карбоната. Но он не может быть обогащен изотопом  $\text{C}^{12}$  больше, чем углерод органического вещества морских осадков, для которых величина  $\delta \text{C}^{13}$  редко понижается за  $-20\%$ .

Примером, несколько напоминающим образование серы в аэрируемых осадках, являются отложения серы, расположенные на восточном побережье п-ова Индостан близ дер. Кона (Kaplan a. o., 1960). Прибрежные районы в этом месте затопляются на шесть месяцев в году морской водой. Постоянное введение сульфата и органического материала в песок создает благоприятные условия для интенсивной бактериальной редукции сульфата в глубине и непосредственного окисления сероводорода серы в близких к поверхности слоях песка. В этих залежах на глубине нескольких сантиметров или дециметров наблюдаются маленькие линзы кристаллической и коллоидной серы, переслаиваемой глиной, песком и мелкоземом. Содержание серы часто достигает 20—30%. Непосредственно под сероносным песком лежит черная влажная глина с высоким содержанием  $\text{H}_2\text{S}$ .

Хотя в серных отложениях и не наблюдалось гипсовых кристаллов, Каплан с сотрудниками выделили достаточное количество сульфата для изотопного анализа. Количество (в %) и изотопный состав серы (в скобках  $\delta \text{S}^{34}$ , ‰) в отложениях около поселка Кона по данным указанных исследователей:  $\text{S}28(+25,9)$ ;  $\text{SO}_4^{2-}7,8(+26,8)$ ;  $\text{S}2,4(+26,3)$ ;  $\text{SO}_4^{2-}8,7(+26,8)$ . Приведенные данные интересны тем, что в обеих пробах, отобранных в разных местах, не наблюдается никакого фракционирования изотопов — элементарная сера и сульфат по изотопному составу идентичны. Этот пример подтверждает правильность построенной изотопной модели.

Образование сингенетических месторождений серы может происходить и в результате окисления сероводорода воды, обычно нефтяного типа, привносимой в водоём из глубины.

Примерами могут служить Киренаикские соляные озера Африки и Серное озеро Куйбышевской области (Иванов, 1964). Данные по распределению изотопов серы, полученные разными авторами для проб из Киренаикских озер, представлены в табл. 4. Обращает на себя внимание довольно однородный изотопный состав серы в разных пробах. При отложении серы не происходила садка гипса: сульфат в осадках в значительных количествах образуется в результате частич-

ного окисления самородной серы. Поэтому сера этого сульфата показывает значительное обогащение изотопом  $S^{32}$  по сравнению с сульфатом источника. Тот факт, что в изученных озерах образующаяся сера сильно обогащена изотопом  $S^{32}$ , не имеет существенного значения, так как сероводород пластовых вод в одних случаях обогащен изотопом  $S^{32}$  до 30%, а в других почти не отличается от сульфатов, т. е. обогащен изотопом  $S^{34}$  (Thode a. o., 1958; Еремеенко, Панкина, 1963; Панкина и др., 1966). Для данного типа отложений характерны однородность изотопного состава серы на значительной площади и наличие вторичного сульфата.

Поскольку при редукции сульфатов пластовых вод принимает участие нефть или углеводородные газы, можно было бы ожидать, что выделяющаяся при редукции углекислота покажет значительное обогащение изотопом  $C^{12}$ . Однако обычно  $CO_2$  природных газов показывает меньшее обогащение — величина  $\delta C^{13}$  варьирует в основном от  $-5$  до  $-22\%$  (Галимов, 1968). Возможно, сказывается то, что при миграции пластовые воды могут растворять типичные морские известняки и уменьшать обогащение своей углекислоты изотопом  $C^{12}$ . Во всяком случае карбонат из ила озера Серное показал также невысокое содержание изотопа  $C^{12}$  ( $\delta C^{13} = -13,2\%$ ).

Таким образом, этот тип месторождений по изотопным критериям напоминает типичные сингенетические отложения серы.

### Изотопный состав серы эпигенетических месторождений

Рассмотрим распределение изотопов серы при образовании эпигенетических серных месторождений, возникающих в результате редукции осадочных толщ сульфатов.

Благоприятные условия для развития сульфатредуцирующих бактерий возникают при проникновении нефтяных вод или вод, насыщенных углеводородными газами, в пласты гипса или ангидрита. Редукция сульфата протекает и в растворе, и на контакте твердое тело — жидкость, когда органическое вещество адсорбируется на зернах сульфата. Поскольку условия бактериальной деятельности — количество органического вещества, рН среды и др. — в различных участках различны, процесс редукции протекает с разной скоростью и в разной степени, а поэтому и с варьирующим изотопным эффектом. Такие локальные условия редукции приводят к тому, что образующийся  $H_2S$  и особенно остаточный сульфат покажут различный изотопный состав даже в пробах, взятых по соседству. Правда, сероводород может

несколько выровнять свой изотопный состав в процессе миграции и отложения самородной серы.

Средний изотопный состав самородной серы будет зависеть от трех факторов: 1) интенсивности редукции сульфата, 2) степени восстановления сульфата и 3) выноса или дополнительного привноса сероводорода и сульфата.

В том случае, когда сульфат полностью восстанавливается и не происходит выноса  $H_2S$ , самородная сера сероносных известняков покажет такой же изотопный состав, как и неизмененный сульфат, в то время как при частичном восстановлении сульфата самородная сера будет обогащена легким изотопом.

При редукции осадочных сульфатов образуется большое количество  $CO_2$ , которая участвует в образовании вторичного кальцита. Когда в процессе редукции участвует нефть, величина  $\delta C^{13}$  вторичного кальцита может быть от  $-10$  до  $-38\%$ , а при участии углеводородных газов — в диапазоне от  $-15$  до  $-70\%$ . Таким образом, изотопный состав самородной серы характеризует интенсивность серообразования, а мощность вторичного кальцита — количество редуцированного сульфата. Эти критерии могут иметь значение при оценке возможных запасов серы.

Совсем другие закономерности в распределении изотопов серы следует ожидать, если сера отлагается в осадочных породах при окислении газообразного сероводорода, поступающего из нижележащих пород. Поскольку изотопный состав пластовых вод бывает различным, отлагающаяся сера в разных районах может быть как обогащена, так и обеднена изотопом  $S^{32}$ . Условия сульфатредукции в одном и том же пласте с течением времени могут меняться; поэтому даже в пределах одного месторождения можно ожидать образования серы с несколько отличным изотопным составом.

Важным признаком месторождений типа выполнения является то, что сульфаты сероносных пород не подвергались процессам редукции, поэтому изотопный состав их серы должен быть однородным. Если же толщи не содержали сульфатов до отложения серы, то параллельно с образованием серы могло образоваться какое-то количество вторичного сульфата, аналогичного по изотопному составу самородной сере.

Образующийся в этих месторождениях вторичный кальцит может быть обогащен изотопом  $C^{12}$  до  $30\%$ .

## Характеристика изотопного состава серы месторождений различного генезиса

Главные изотопные характеристики рассмотренных типов месторождений приведены в табл. 5. Наиболее четко выделяется эпигенетический тип месторождений, образующихся в результате редукции осадочных толщ сульфатов, и сингенетические месторождения анаэробных бассейнов. Для изучения других типов месторождений необходимо проводить более детальный анализ большего числа образцов. Следует особо подчеркнуть, что сочетание двух изотопных критериев позволит получить большую информацию о генезисе месторождений самородной серы.

В настоящее время для некоторых серных месторождений проведен изотопный анализ (фиг. 3) (Виноградов и др., 1961, 1964; Thode a. o., 1954; Feely, Kulp, 1957; Dessau a. o., 1962) и можно сравнить полученные данные с изотопными моделями.

Многие исследователи (Виноградов и др., 1964; Иванов, 1964; Юшкин, 1968) пришли к заключению, что месторождение Шор-Су образовалось в результате редукции осадочной

Таблица 5

Изотопные критерии месторождений самородной серы

$\delta S^{34}$ , ‰		$\delta C^{13}$ , ‰ (карбонат)
серы	сульфат	

*Сингенетические*

1. Анаэробные условия

От 0 до -40 (от нижних слоев к верхним обогащение изотопом $S^{34}$ )	Обогащен изотопом $S^{34}$	От 0 до -17 (малые вариации на месторождении)
---	----------------------------	---

2. Аэробные условия

От +30 до 0 (близок к сульфату)	Аналогичен $SO_4^{-2}$ океана	От 0 до -20 (малые вариации)
---------------------------------	-------------------------------	------------------------------

3. Сероводород привносится в водоем

От +25 до -26 (оно-роден по пласту)	Близок к сере	От 0 до -30 (малые вариации)
-------------------------------------	---------------	------------------------------

*Эпигенетические*

1. Редукция осадочного гипса

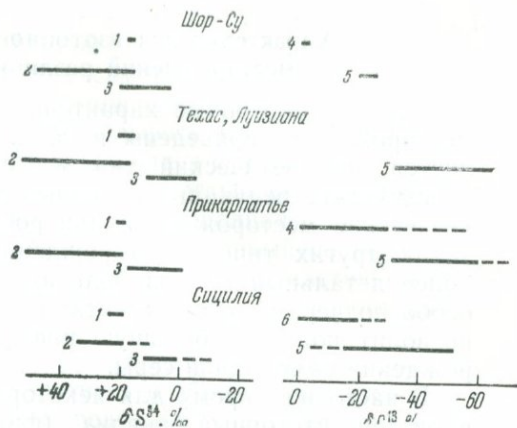
От +25 до -20 (вариации в образце)	Локальное обогащение изотопом $S^{34}$	От -10 до -70 (большие вариации)
------------------------------------	--	----------------------------------

2. Тип выполнения

От +23 до -26 (малые вариации)	Близок к сере	От 0 до -30 (малые вариации)
--------------------------------	---------------	------------------------------

Фиг. 3. Вариации изотопного состава серы и углерода в ряде месторождений самородной серы (по литературным данным)

1 — гипс; 2 — сульфат; 3 — сера; 4 — вмещающий известняк; 5 — кальцит; 6 — безрудный известняк



залежи сульфатов. Изотопный анализ серы и углерода (Виноградов и др., 1964) руды этого месторождения подтвердил правильность такого вывода. Действительно, сульфаты сероносного известняка показывают большое локальное обогащение изотопом S<sup>34</sup> — величина δS<sup>34</sup> в ряде случаев превышает +50‰; углерод вторичного кальцита обогащен по сравнению с вмещающим известняком на 20‰ изотопом C<sup>12</sup>.

Вероятно, и сера соляных куполов Техаса и Луизианы произошла в результате бактериального восстановления осадочных сульфатов (Thode et al., 1954; Feely, Kulp, 1957). Закономерности вариаций изотопного состава серы и сульфата в этих куполах такие же, как и в Шор-Су, а углерод карбонатов показывает локальное обогащение изотопом C<sup>12</sup>.

О происхождении месторождений Сицилии и Предкарпатья были высказаны противоречивые взгляды. Дессау, Иенсен и Накаи (Dessau et al., 1962) исследовали изотопный состав серы и углерода в пробах, взятых из ряда месторождений Сицилии, но в основу вывода о сингенетическом образовании серы положили только геологические выводы, результаты же изотопного анализа они не обсуждали. Пожалуй, некоторые отложения серы в Сицилии возникли при редукции сульфата в лагунах. Однако для крупных месторождений изотопные критерии — обогащение остаточного сульфата изотопом S<sup>34</sup>, сильное обогащение кальцита изотопом C<sup>12</sup> — указывают на их эпигенетическое происхождение; правда, следует признать, что происходил большой вынос сульфатов.

Ряд исследователей (Иванов, 1964) указывает на то, что сера Предкарпатья имеет сингенетическое происхождение. Однако характер распределения изотопов в сере и сульфатах ряда месторождений такой же, как в Шор-Су и в кепроках соляных куполов Техаса и Луизианы.

Несколько неожиданно, что безрудные известняки Сицилии и Предкарпатья обогащены до 30% изотопом  $S^{32}$ . Можно предположить, что известняки стали безрудными в результате окисления самородной серы или раствора с «легкой»  $CO_2$  проникли на большие расстояния и образовали вторичный кальцит. Для того чтобы разобраться в этой загадке, необходимо вести дальнейшие планомерные работы.

В заключение можно сказать, что настоящее состояние наших знаний геохимии изотопов серы и углерода позволяет подтвердить вывод А. С. Соколова (1958) о эпигенетическом образовании большинства месторождений серы, сделанный им на основании исследования многих геологических факторов.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Виноградов А. П., Гриненко В. А., Устинов В. И. Происхождение Прикарпатских серных месторождений по изотопному составу  $S^{32}/S^{34}$  и  $C^{12}/C^{13}$ .— Геохимия, 1961, № 10.
- Виноградов А. П., Гриненко В. А., Устинов В. И. Изотопный состав серы в отложениях Черного моря.— Геохимия, 1962, № 10.
- Виноградов А. П., Гриненко В. А., Устинов В. И. Изотопный состав серы и углерода в руде месторождения Шор-Су (Узбекистан).— Геохимия, 1964, № 11.
- Галимов Э. М. Геохимия стабильных изотопов углерода. Изд-во «Недра», 1968.
- Еременко Н. А., Панкина Р. Г. Изменение изотопного состава серы в нефтях и газах в зависимости от возраста вмещающих отложений.— В кн. «Химия земной коры», т. I. Изд-во АН СССР, 1963.
- Иванов М. В. Роль микробиологических процессов в генезисе меторождений самородной серы. Изд-во «Наука», 1964.
- Панкина Р. Г., Мехтиева В. Л., Гриненко В. А., Чурмантеева М. Н. Изотопный состав серы сульфатов и сульфидов вод некоторых районов Предкавказья в связи с вопросами их генезиса.— Геохимия, 1966, № 9.
- Соколов А. С. Основные закономерности геологического строения и размещения осадочных месторождений самородной серы.— Сов. геология, 1958, № 5.
- Сорокин Ю. И. Микрофлора грунтов Черного моря.— Микробиология, 1962, 31, № 3.
- Юшкин Н. П. Минералогия и парагенезис самородной серы в экзогенных месторождениях. Изд-во «Наука», 1968.
- Dessau G., Jensen M. L., Nakai N. Geology and isotopic studies of Sicilian sulphur deposits.— Econ. Geol., 1962, 37, N 3.
- Feely H. W., Kulp G. L. Origin of Gulf Coast salt-dome sulphur deposits.— Bull. Amer. Ass. Petrol. Geol., 1957, 41, N 8.
- Harrison A. G., Thode H. G. Mechanism of the bacterial reduction of sulphate from isotope fractionation studies.— Trans. Karad. Soc., 1958, 54, № 1.
- Jones G. E., Starkey R. L. Some necessary conditions for fractionation of stable isotopes of sulfur by desulfovibrio desulfuricans.— In: Biogeochemistry of sulfur isotopes.— Proc. Nat. Sci. Found Symp., Yale univ., New Haven, 1962.
- Kaplan I. A., Emery K. O., Rittenberg S. C. The distribution and isotopic abundance of sulphur in recent marine sediments of southern California.— Geochim. Cosmochim. Acta, 1963, 27, N 4.

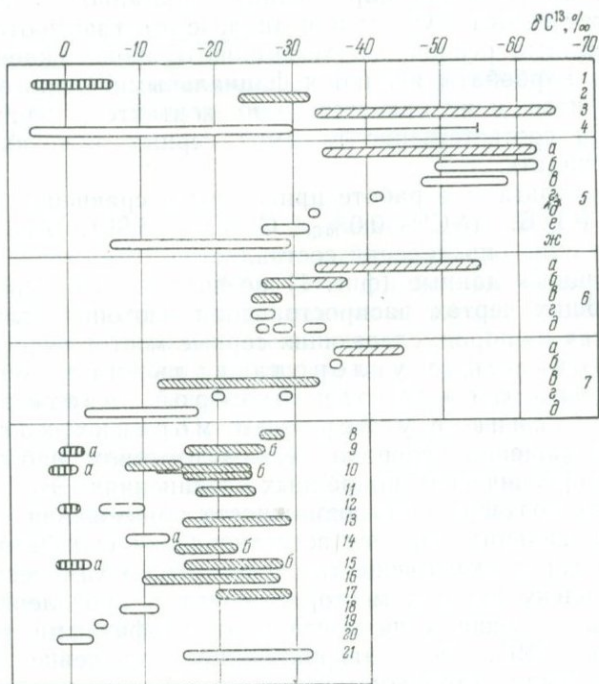
- Kaplan I. A., Rafter T. A., Hulston G. R.* Part 8. Application to some biogeochemical problems. *New Zealand Geol., Sci.*, 1960, 3, N 2.
- Kaplan I. A., Rittenberg S. C.* The microbiological fractionation of sulfur isotopes.— In: «Biogeochemistry of sulfur isotopes». *Proc. Nat. Sci. Found. Symp., Yale Univ., New Haven*, 1962.
- Keeling C. D.* The concentration and isotopic abundance of carbon dioxide in rural and marine air.— *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1961, 24, N 3/4.
- Kemp A. L. W., Thode H. G.* The mechanism of the bacterial reduction of sulphate and of sulphite from isotope fractionation studies.— *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1968, 32, N 1.
- Macnamara G., Thode H. G.* Comparison of the isotopic constitution of terrestrial and meteoritic sulfur.— *Phys. Rev.*, 1950, 78.
- Nakai N., Jesen M. L.* Biogeochemistry of sulfur isotopes.— *J. Earth Sci. Nagoya Univers*, 1960, 8, N 2.
- Park R., Epstein S.* Carbon isotopic fractionation during photosynthesis.— *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1960, 21, N 1/2.
- Thode H. G., Monster G., Danford H. B.* Sulfur isotope abundance in petroleum and associated materials.— *Bull. Amer. Ass. Petrol., Geol.*, 1958, 42, N 11.
- Thode H. G., Wanless R. K., Wallouche R.* The origine of native sulphur deposits from isotopic fractionation studies.— *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1954, 5, N 3.

**ОСОБЕННОСТИ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ИЗОТОПОВ УГЛЕРОДА  
В КАРБОНАТАХ ЭКЗОГЕННЫХ СЕРНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ  
И ВОЗМОЖНОСТЬ ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ  
ДЛЯ ПРАКТИЧЕСКИХ ЦЕЛЕЙ**

Г. П. Мамчур

В первых работах по определению изотопного состава углерода кальцита (известняка) из кепроков соляных куполов США (Thode а. о., 1954; Feely, Kulp, 1957), серных залежей Предкарпатья (Виноградов и др., 1961), Сицилии (Dessau а. о., 1962) и Шор-Су (Виноградов и др., 1964) отмечали обогащение углерода кальцита, ассоциирующего с серой легким изотопом  $C^{12}$  по сравнению с углеродом морских карбонатов. Степень обогащения карбонатного углерода изотопом  $C^{12}$  позволила авторам упомянутых работ высказать предположение, что в редукции сульфата принимали участие органические вещества нефти и природного газа.

Для выяснения вопроса, насколько закономерна для экзогенных серных месторождений ассоциация самородной серы с кальцитом, углерод которого обогащен легким изотопом, нами были предприняты масс-спектрометрические исследования некоторых образцов из месторождений и проявлений серы в Советском Союзе и за рубежом. Полученные результаты и литературные данные приведены в сравнении с морскими известняками, нефтью и газом на фиг. 1. Важные



Фиг. 1. Распространение изотопов углерода в карбонатах серных месторождений и проявлений, морских карбонатах, нефти и газе

1 — морские карбонаты (Галимов, 1968); 2 — нефть (там же); 3 — газ нефтегазовых месторождений (там же); 4 — диагенетические карбонаты (Hodson, 1966, и наши данные); а — Предкарпатье (а — сероносный известняк от границы с Румынией до Кракова в Польше; б — осерненный; в — неосерненный известняк Роздола; г — осерненный известняк из прогиба, скв. 16, глубина 1153 м, Медыньчи; д — карбонат белого налета на камнях сероводородного источника в Роздоле; е — битумы; ж — известняки надгипсовые, ратинские и обнаруживаемые среди гипсов, серы не содержат); б — кепроки соляных куполов США [а — Спидлтоп Старикс, Госкинс Маунд, б — Болинг, Мосс Блаф, Пайн Прейри; в — Гранд Айл, Винфилд; г — нефть из вмещающих соляные купола пород; д — органика из кальцитовых кепроков (Thode а. о., 1954; Feely, Kulp, 1957)]; 7 — Сицилия (а — известняк; б — органическое вещество из залежей Бакарато и Чиволотта; в — известняк; г — органическое вещество из залежей Козодизи и Трабин; д — известняк, серы очень мало, Боранито (Dessau а. о., 1962)); 8 — Чангырташ; 9 — Шор-Су (а — бухарский известняк; б — вторичный кальцит); 10 — Гаурдак (а — гипсарский известняк; б — кальцит серной руды); 11 — Мишрак в Ираке; 12 — Красноводск; 13 — Крым (Чекур Кояш, Горностаевка, Чокракское озеро); 14 — Днепровско-Донецкая впадина (а — Ново-Дмитриевка; б — Ромненский и Ефремовский соляные купола); 15 — Водино и Алексеевка [а — доломитизированные известняки; б — вторичный кальцит (Мамчур, 1969)]; 16 — вторичный кальцит из внутренней зоны Предкарпатского прогиба, ассоциирующий с серой или пиритом (Трускавец и Борислав); 17 — Калинка в Чехословакии; 18 — озеро Соленое; 19 — Западный Сиваш; 20 — Черное море (Гриненко, наст. сб.); 21 — эпигенетический кальцит пиритной залежи Гез Хилс, США (Cheney, Jensen, 1965)

сведения об условиях образования парагенного сере кальцита могут быть получены при анализе его взаимоотношения с карбонатами осадочного хемогенного происхождения. Хемогенные карбоаты являются фаціальными аналогами гипсо-ангидритов, и их присутствие на контакте с серными залежами и соответственно в самих серных залежах всегда можно ожидать.

Все результаты в работе приведены в сравнении со стандартом Р.Д.Б. ( $\delta C^{13} = -0,0\%$ ,  $C^{12}/C^{13} = 88,99$ ). Абсолютная ошибка наших определений составляет  $\pm 2\%$ .

Имеющиеся данные (фиг. 1) позволяют говорить о некоторых общих чертах распространения изотопов углерода в карбонатах из пород, слагающих серные месторождения.

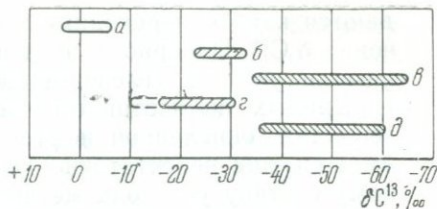
1. Обогащение углерода кальцита, ассоциирующего с самородной серой, изотопом  $C^{12}$  по сравнению с углеродом морских карбонатов. Обогащение углерода легким изотопом наблюдается только в органических природных соединениях. Это экспериментально подтверждает возможность образования парагенного сере кальцита за счет восстановления сульфатов с помощью органического вещества по известной химической схеме. Поскольку на всех месторождениях и проявлениях серные руды размещены на контакте с сульфатными толщами (Соколов, 1959), вполне вероятно предположение, что эти сульфаты были исходным материалом для образования серных залежей. Известным на сегодня катализатором взаимодействия сульфатов с углеводородами при низких температурах (и давлениях?) являются микроорганизмы (Иванов, 1964).

Исключение составляет проявление серы возле Красноводска. Здесь сера не ассоциирует с вторичным кальцитом. Мелоподобные известняки акчагыльского яруса неогена, вмещающие серу почти исключительно в виде желваков, являются по изотопному составу углерода ( $\delta C^{13}$  от 1 до  $-1\%$ ) типичным морским образованием. Несколько облегченный углерод ( $\delta C^{13}$  до  $-10\%$ ) содержится в карбонатной примеси в целестиновых желваках.

Сравнительно небольшое обогащение легким изотопом [ $\delta C^{13} = (-)8 - (-)3\%$ ] наблюдается в углероде карбонатов из осерненной породы в Ново-Дмитриевке (Днепроовско-Донецкая впадина).

Карбонат ила современных серообразующих водоемов содержит углерод, или мало обогащенный легким изотопом  $C^{12}$ , или идентичный углероду морских карбонатов. Так, величина  $\delta C^{13}$  для карбоната ила озера Соленое колеблется от  $-7$  до  $-12\%$  (определения Э. М. Галимова и наши данные по образцам М. В. Иванова), для ила Черного моря

Фиг. 2. Пределы распространения изотопов углерода в морских карбонатах (а), нефти (б), природном газе (в), в парагенном сере кальците 1-й (г) и 2-й (д) группах серных месторождений



$\delta C^{13}$  от 1,8 до  $-2,6\text{‰}$  (В. А. Гриненко, настоящий сборник), для карбонатной примеси в загипсованном иле западной части Сиваша  $\delta C^{13} = -4\text{‰}$ . Эти данные не означают, что при сульфатредукции в современных водоемах не образуется  $CO_2$  с легким углеродом. Дело в том, что в условиях водоема имеется достаточно факторов, способных привести к утяжелению углерода карбоната ила. Это аэрация водоема ( $\delta C^{13}$  атмосферной  $CO_2$  равно  $-7\text{‰}$ ), растворенный в воде бикарбонат и взвешенный карбонат морского происхождения ( $\delta C^{13} = +4$  —  $-5\text{‰}$ ), а также  $CO_2$  разложения органических веществ метанообразующими бактериями (Grinenko, 1967; Мамчур, 1968).

2. Образование двух пределов колебания величины  $\delta C^{13}$ , по которым мы выделяем две группы серных месторождений (фиг. 2). 1-я группа:  $\delta C^{13}$  колеблется в пределе от  $-15$  ( $-10$ ) до  $-30\text{‰}$ . Сюда входят: кепроки соляных куполов Гранд Айл и Винфилд (США), залежи Козодизи и Трабия в Сицилии, Чангырташ, Шор-Су, Гаурдак, Мишрак в Ираке, Чокур-Кояш, Горностаевка, Чокракское озеро в Крыму, кепроки соляных куполов в Днепровско-Донецкой впадине, Водино и Алексеевка, проявления серы возле Трускавца и Борислава, внутреннего Предкарпатского прогиба, Калинка в Чехословакии, пиритная залежь Гез Хилс в США. 2-я группа:  $\delta C^{13}$  колеблется в пределе от  $-35$  до  $-60\text{‰}$ . Сюда входят месторождения самородной серы на сочленении Русской платформы и Предкарпатского краевого прогиба, кепроки соляных куполов Спиндлтоп, Старкс, Госкинс Маунд в США, залежи Бакарато и Чиаволотта в Сицилии.

Два предела распространения изотопов углерода в парагенном сере кальците довольно хорошо повторяют распространенность изотопов углерода в двух классах природных углеводородов — нефти и газа (см. фиг. 2). Серные месторождения 1-й группы размещены в районах месторождений или проявлений нефти, а Предкарпатские месторождения (2-я группа) простираются параллельно газовым месторождениям, и при бурении скважин на серу здесь иногда наблюдаются выбросы газа. Для кальцита кепроков соляных куполов Болинг, Мосс Блаф, Пайн Прейри в США наблю-

даются как бы переходные между этими двумя группами значения  $\delta C^{13}$ . Наверно, в этих случаях в сульфатредукции принимали участие углеводороды и нефти и природного газа.

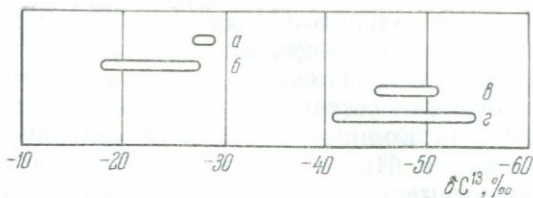
Данных по изотопному составу углерода битуминозного вещества, окисленной нефти, находимых в серных залежах, имеется еще недостаточно (см. фиг. 1), а данные по изотопному составу углерода метана из серных залежей нам неизвестны. Объяснять данные по битумам довольно сложно. Углерод битумов из серных руд обнаруживает в отдельных случаях большее содержание изотопа  $C^{12}$ , чем углерод нефтей. Этот факт не позволяет нам говорить о том, что более легкий, чем у нефтей, углерод кальция кепроков США, залежей Сицилии и Предкарпатья образовался за счет преимущественного использования в процессе сульфатредукции соединений нефти или частей этих соединений, содержащих легкий изотоп углерода. Если бы это было так, то углерод остаточной нефти был бы более обогащен тяжелым изотопом углерода по сравнению с углеродом исходной нефти. Имеются данные, что при экспериментальном бактериальном окислении нефти фракционирования изотопов углерода не происходит (сообщение В. С. Лебедева на настоящем Совещании). Это вполне возможно, если учесть, что микроорганизмы при потреблении нефти в процессе сульфатредукции не рвут ее углеродную цепочку (сообщение В. Л. Мехтиевой) и что общий вес молекулы нефти будет зависеть не только от изотопного состава углерода, но и от изотопного состава водорода. Большое значение в отсутствие фракционирования может иметь тот факт, что молекулы нефти довольно тяжелые и изменение их веса на одну атомную единицу не будет так сильно влиять на поведение молекулы в биохимическом процессе, как наблюдается для легких молекул. Каплан и Риттенберг (Kaplan, Rittenberg, 1964) сообщают о фракционировании изотопов углерода при окислении лактата натрия сульфатредуцирующими микроорганизмами в процессе восстановления сульфата. Но в этом случае углерод отрывается от карбоксильной группы лактата и, по-видимому, механизм окисления лактата отличается от механизма окисления углеводородов нефти. Таким образом, возникает сомнение в возможности образования парагенного сере кальция с  $\delta C^{13}$  меньше  $-35\%$  за счет преимущественного потребления из нефтей легкого углерода.

Интересно отметить, что углерод карбоната из белого налета на камнях сероводородного источника в Роздоле близок углероду битумов из гипсоангидритов (см. фиг. 1, 7, д, е). По-видимому, в современном процессе восстановления сульфатов здесь принимает участие именно это органическое вещество, а возможно, оно имеет наземное происхождение.

Небезынтересно сравнить в связи с вопросом о характере возможного органического вещества, участвовавшего в сульфатредукции, условия нахождения серы и парагенного ей кальцита с изотопным составом этого кальцита на месторождениях Шор-Су (и Водино), с составом кальцита из месторождений Крыма и Предкарпатья. По изотопному составу углерода сероносные известняки Крыма похожи на вторичный кальцит хорошо изученного месторождения Шор-Су и четко отличаются от сероносных известняков Предкарпатья. По возрасту гипсоангидритовой толщи, по тому, что парагенным сере является известняк, а необязательно вторичный кальцит, по пластовому характеру залежей, по отсутствию в сероносном пласте известняков морского происхождения месторождения Крыма похожи на предкарпатские месторождения. Серные залежи Крыма расположены в районе нефтяных месторождений или проявлений, залежи Предкарпатья — в районе газовых месторождений, и эти две особенности размещения серных месторождений Крыма и Предкарпатья отразились в углероде их кальцита. Сероносность в Шор-Су локализована на небольшом участке. Замещение сульфата известняком в Крыму распространено на большой площади — Чекур-Кояш, Горностаевка, Чокракское озеро. Изотопный состав углерода парагенного сере карбоната кальция в обоих случаях одинаковый. В Шор-Су и в Крыму серные месторождения размещены в районе нефтяных месторождений.

3. Большой разброс значений  $\delta C^{13}$  (иногда до 15‰) для карбоната отдельной серной залежи по сравнению с узким пределом колебаний величины  $\delta C^{13}$  для отдельной залежи нефти или газа (фиг. 3). По-видимому, на разброс величины  $\delta C^{13}$  кальцита влияют те факторы, которые приводят к общему утяжелению углерода кальцита по сравнению с углеродом нефти и на которых мы остановимся ниже. Здесь отметим, что большой разброс значений  $\delta C^{13}$  для кальцита из отдельной залежи, где источники органического вещества можно предполагать одинаковыми, свидетельствует о локальности процесса сульфатредукции, о некотором различии условий серообразования в различных участках залежи. Об этом свидетельствуют геохимические и минералогические данные: присутствие и отсутствие серы, концентрация целестина, барита, гауэрита, крупнокристаллическая и скрытокристаллическая сера, вторичный кальцит и др.

4. Широкое распространение в серных залежах неосерненного, но парагенного самородной сере известняка или вторичного кальцита, выделенного с помощью изотопного анализа карбонатного углерода. Это



Фиг. 3. Сравнительный разброс величин  $\delta C^{13}$  для отдельной залежи нефти (а) и газа (б) и отдельных залежей 1-й (в) и 2-й (з) групп серных месторождений

относится в первую очередь к Предкарпаты (возможно, и к Крыму), где сероносность представляет собою небольшие пятна на фоне широкого распространения известняков, образовавшихся в результате замещения сульфатов. Напомним одну из закономерностей строения серных месторождений, на которую обращал внимание А. С. Соколов (1959): сероносность в карбонатных толщах приурочена к контакту этих толщ с сульфатами. Это означает, что сера в известняках, как правило, отсутствует на удалении этих известняков от сульфатной толщи по разрезу или по простиранию. Из этой особенности строения серных месторождений следует весьма важное заключение для практических целей. Вероятность обнаружить парагенный самородной сере карбонат с легким углеродом всегда значительно выше, чем вероятность обнаружения самой серы или вторичного сульфата. Кроме того, сохранность кальцита при выветривании выше, чем сохранность элементарной серы или вторичного сульфата. Наличие парагенного сере кальцита (кальцита с легким углеродом) еще не означает обязательного присутствия в нем самородной серы, особенно в промышленных количествах; но в то же время наличие кальцита с легким углеродом указывает, что здесь происходило восстановление сульфата, причем в этом процессе принимала участие нефть или природный газ.

Подвижность серы в форме сероводорода общеизвестна. На Гаурдаке, Предкарпаты и других месторождениях в серно-кальцитовых рудах наблюдается концентрация серы, превышающая теоретически возможную — 24,2%. Кальцит, не содержащий серы, и кальцит, содержащий ее в нормальной или повышенной концентрации, в общем не отличаются один от другого по углероду. Во всяком случае, заметить это пока не удалось. «Избыточная» сера на Предкарпатских месторождениях содержится в так называемых вторичных рудах, представленных крупнокристаллической серой и вторичным кальцитом. Некоторые исследователи склонны объяснять присутствие избыточной серы ее привнесом из глубины. Вряд ли это оправданно.

На контакте с серным месторождением имеется большое количество заместившего сульфат известняка, при образовании которого выносилось большое количество сероводорода и углекислоты. Насыщенные  $H_2S$  и  $CO_2$  растворы способны переотлагать и серу, образуя ее крупнокристаллические скопления, и известняк, образуя вторичный кальцит. Такое объяснение образования вторичных руд, возможно, и подтверждается идентичностью углерода осерненного известняка и углерода вторичного кальцита в этом известняке. Углерод эндогенной  $CO_2$  и  $CO_2$  метановых залежей значительно тяжелее по изотопному составу, чем углерод сероносного известняка. Участие  $CO_2$  такого происхождения в переотложении известняка нашло бы свое отражение в углероде вторичного кальцита. Привнесенный сероводород, кроме возможного участия в переотложении серы, подвергался сам окислению, образуя избыточную концентрацию серы во вторичных рудах. Эти наблюдения дают интересные обобщения для Предкарпатских месторождений. Серные руды с крупнокристаллической серой и вторичным кальцитом всеми исследователями признаются более поздними, чем пелитоморфный известняк с тонкорассеянной серой, так как являются эпигенетическим образованием. Значит, более позднее, эпигенетическое происхождение имеют и  $CO_2$  и  $H_2S$ , т. е. продукты сульфатредукции, которыми были насыщены растворы, переотлагавшие в части серной залежи серу и кальцит. Как видим на фиг. 1 и 2, углерод парагенного сере кальцита для первой группы серных месторождений в общем несколько тяжелее углерода нефти. Это можно объяснить следующим:

а) в гипсоангидрите присутствует некоторое количество осадочного карбоната, который потом остается в серной руде;

б) образующаяся при сульфатредукции избыточная  $CO_2$  в растворе может частично переотлагать вмещающие серно-кальцитовую руду морские известняки;

в) тяжелый углерод может попадать на место сульфатредукции с инфильтрационными водами;

г) по расчетам М. Ф. Стащука (из доклада на данном совещании), растворы с  $H_2S$  способны переотлагать кальцит при практическом отсутствии  $CO_2$ ; отметим, что подобного кальцита в Шор-Су и Водино мы пока не встретили.

5. Фракционирование изотопов углерода в процессе использования нефтяных органических веществ при сульфатредукции. Согласно упомянутым сообщениям В. С. Лебедева и В. Л. Мехтиевой, вопрос о фракционировании изотопов углерода нефти представляется проблематичным. Первые четыре фактора всегда будут утяжелять углерод парагенного сере кальцита, пятый

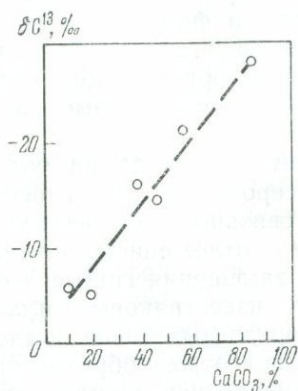
может привести к разбросу величин  $\delta C^{13}$  как в сторону меньших, так и в сторону больших значений, по сравнению с  $\delta C^{13}$  нефти.

Утяжеление углерода вторичного кальцита за счет частичного переотложения морского известняка, по-видимому, имело место для Шор-Су и Водино. На это указывал В. А. Гриненко (Grinenko, 1967). Однако развитие процессов переотложения было ограниченным; иначе мы наблюдали бы на этих месторождениях более высокие, чем —16‰, значения  $\delta C^{13}$  для вторичного кальцита. Значительное утяжеление углерода в кальците наблюдается для верхних (выше отметки 480 м) залежей Гаурдака (см. фиг. 1). Здесь тяжелый углерод, вероятно, принесился с инфильтрационными водами и поступал из переотложенного известняка горизонта «D». Примесь в руде карбонатов осадочного происхождения может быть и в виде твердых частичек. Это наблюдается для глинистых серных руд Предкарпатья (Мамчур, 1968), для сетки черных карбонатов в руде «F» Гаурдака (Мамчур, Лазарев, 1968) и гипсокарбонатах Крыма (фиг. 4). Представленную на фиг. 4 тенденцию к повышению содержания легкого изотопа в карбонатном углероде при увеличении концентрации карбоната в образце было возможно наблюдать благодаря небольшой (примерно 5—10%) примеси карбоната осадочного происхождения с тяжелым углеродом. Иначе мы наблюдали бы одинаковые значения для 100%-ного кальцита и гипсокарбоната.

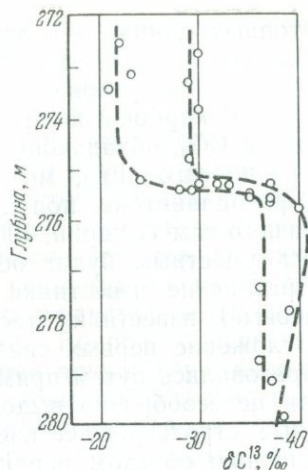
В литературе часто упоминается, что сероносность в осадочных породах приурочена к карбонатным толщам на их контакте с сульфатными. Анализ изотопного состава углерода позволяет определить, какие карбонаты имеют отношение к процессу серообразования и какие не имеют. Так, например, вмещающие сернокальцитовую руду доломитизированные известняки Шор-Су и Водино, темноцветные известняки горизонта «D» на Гаурдаке содержат тяжелый углерод и являются типичными осадочными образованиями. Легкий углерод в Шор-Су, Водино, залежи «D» Гаурдака содержится только во вторичном кальците. Этот кальцит вместе с серой (сероводородом) является продуктом восстановления сульфатов.

Типичного морского известняка среди надгипсовых и подгипсовых известняков Предкарпатья не обнаружено (имеется в виду тирасская свита). Близкие к морскому значения  $\delta C^{13}$  наблюдаются здесь для карбонатов, присущих глинистому материалу, образующему пропластки и линзы среди сероносных известняков.

На Предкарпатья, в тирасской свите верхнего тортона, широко распространен хемогенный, называемый ратинским



Фиг. 4. Увеличение содержания легкого изотопа в карбонатном углероде с ростом концентрации карбоната в гипсе (Чокур-Кояш, Крым)



Фиг. 5. Изменение изотопного состава углерода у подошвы ратинского известняка (а покрывающего сероносный надгипсовый (скв. 2846, Предкарпатье))

известняк. В литературе принято сероносные надгипсовые известняки Предкарпатья также называть ратинскими. Но по изотопному составу углерода ратинские известняки четко отличаются от сероносных (осерненных и неосерненных) надгипсовых известняков (см. фиг. 1, 5, а, ж). В то же время ратинские известняки отличаются также и от морских известняков.

На большом фактическом материале мы наблюдали, что сера в Предкарпатья содержится только в известняках с  $\delta C^{13}$  меньше  $-30\text{‰}$ . В известняках с  $\delta C^{13}$  больше  $-30\text{‰}$  серы практически нет. Ратинские известняки, по-видимому, не имеют отношения к процессу серообразования. Углерод карбонатных прослоев среди гипсоангидритов подобен углероду несероносных ратинских известняков (Виноградов и др., 1961, и наши данные). Недавно нам удалось по образцам от Г. Т. Саксеева обнаружить известняк типа ратинских в кровле сероносных отложений, но в данном случае содержащих серу лишь в нижней части (фиг. 5). Из фиг. 5 следует, что два типа надгипсовых известняков могут контактировать и при этом четко отличаться по изотопному составу углерода. Переход происходит на интервале 0,5 м и представлен обломками тех и других известняков, сцементированных известковистой глиной. Судя по геологическим данным, находящийся среди гипсоангидритов известняк с  $\delta C^{13}$  больше  $-30\text{‰}$  образовался вместе с гипсом в солеродной лагуне. Исходя

из изотопных данных — величины  $\delta C^{13}$  и пределов ее разброса, можно считать, что такой известняк мог образоваться в диагенетических условиях. Предел разброса  $\delta C^{13}$  для диагенетических карбонатов приведен на фиг. 1, 4. Вероятным источником  $CO_2$ , обладающим легким углеродом для карбонатов ратинского типа, могут быть органические вещества зоо- и фитопланктона, попадавшего в солеродные лагуны и погибавшего там (Кудрин, 1966).

Здесь уместным будет обратить внимание на тот факт, что и ратинские известняки и сероносные (надгипсовые и подгипсовые) известняки тесно связаны с сульфатной толщей. Отложение первых связано с отложением гипсов, вторые образовались путем прямого замещения гипсов. Поэтому вряд ли целесообразно выделять известняковые пласты в отдельные стратиграфические горизонты: такое выделение определенным образом предполагает отрыв образования известняков от сульфатов. Важно не разделять или выделять сероносные известняки и гипсоангидритовую толщу, а подчеркивать связь этих двух образований. Это необходимо как для теоретических построений, так и для практических целей. Л. Н. Кудрин (1966) гипсы и известняки тирасской свиты на Предкарпатье выделял в один — днестровско-ратинский — горизонт.

Практическое использование двух типов известняков тирасской свиты заключается в том, что по ратинскому известняку, по отличию его углерода ( $\delta C^{13}$  от  $-8$  до  $-30\%$ ) от углерода морских карбонатов ( $\delta C^{13}$  от  $4$  до  $-5\%$ ) можно уверенно выделять тирасскую сероносную свиту. По известняку, для которого  $\delta C^{13}$  меньше  $-35\%$ , можно определять места, где происходило замещение сульфата карбонатом и сероводородом. Напомним, что сера содержится в небольшой части известняка, образовавшегося при замещении сульфата. Вероятность обнаружить такой известняк выше, чем вероятность обнаружить серу. Изотопный состав углерода позволяет определить, является обнаруженный на контакте с сульфатной толщей известняк сероносным или он не имеет отношения к сере.

Следует обратить внимание на то, что сходными условиями образования залежей самородной серы могут быть условия образования сульфидных залежей. Такой пример имеется. Пиритная залежь (урановое месторождение) в Гез Хилс, штат Вайоминг (США) содержит вторичный кальцит с  $\delta C^{13}$  от  $-15$  до  $-30\%$  (см. фиг. 1), т. е. кальцит, типичный для 1-й группы серных месторождений. Кроме того, сульфидная сера здесь обогащена легким изотопом по отношению к сульфату, как наблюдается для самородной серы (Cheney, Jensen, 1965).

Сера может образоваться при наличии трех составляющих: сульфата, органического вещества и условий для их взаимодействия и последующего превращения сероводорода в элементарную серу. С этой точки зрения необходимо подходить к решению главной задачи — выработке поисковых критериев на самородную серу. Все крупные промышленного значения экзогенные серные месторождения, известные к настоящему времени, образовались за счет восстановления сульфатов с помощью органического вещества и окисления сероводорода до элементарной серы тут же на месте сульфатредукции или в пределах пространства замещения сульфата кальцитом и сероводородом. Вопрос об условиях превращения сероводорода в элементарную серу является не менее важным, чем вопрос об условиях восстановления сульфатов. На Предкарпатье, в кепроках США мы наблюдаем большие количества парагенного сере кальцита, не содержащего серы. Потеря серы здесь происходила именно в виде сероводорода.

Главное в практическом использовании анализов изотопного состава карбонатного углерода заключается в возможности отличать кальцит, парагенный сере, от карбонатов осадочного происхождения. Этот вид анализа проще минерального, менее трудоемкий по сравнению с изотопным анализом серы и проводится на породе (известняк, кальцит), которая более распространена в районе серных месторождений и менее поддается процессам разрушения, чем самородная сера или вторичный сульфат. В сочетании с другими геохимическими методами анализ изотопов углерода может быть с успехом применен для уточнения поисковых признаков на серу в осадочных породах. Имеющиеся данные по ряду месторождений и проявлений серы позволяют нам рекомендовать цифровые пределы для  $\delta C^{13}$  парагенного сере карбоната:

Для районов проявления нефти  $\delta C^{13}$  от  $-15$  до  $-30\%$ .

Для районов месторождений природного газа  $\delta C^{13}$  от  $-35$  до  $-60\%$ .

В заключение автор выражает признательность профессору Е. К. Лазаренко за внимание к проведенным исследованиям, В. А. Гриненко и Э. М. Галимову за обсуждение результатов и консультации по измерениям, А. С. Соколову, Б. И. Сребродольскому, М. В. Иванову, Г. Т. Саксееву, И. И. Алексенко и В. С. Попову за консультации, сотрудничество и предоставление образцов; В. А. Проценко за содействие в отборе образцов на Водинском месторождении. Особая признательность — И. С. Лазареву за успешное сотрудничество по изучению изотопного состава углерода в карбонатах Гаурдака.

- Виноградов А. П., Гриненко В. А., Устинов В. И. Происхождение Прикарпатских серных месторождений по изотопному составу  $S^{32}/S^{34}$  и  $C^{12}/C^{13}$ .— *Геохимия*, 1961, № 10.
- Виноградов А. П., Гриненко В. А., Устинов В. И. Изотопный состав серы и углерода в руде месторождения Шор-Су (Узбекистан).— *Геохимия*, 1964, № 11.
- Галимов Э. М. Геохимия стабильных изотопов углерода. Изд-во «Недра», 1968.
- Иванов М. В. Роль микробиологических процессов в генезисе месторождений самородной серы. Изд-во «Наука», 1964.
- Кудрин Л. Н. Стратиграфия, фацции и экологический анализ фауны палеогеновых и неогеновых отложений Предкарпатья. Изд-во Львовск. гос. ун-та, 1966.
- Мамчур Г. П. Изотопный состав углерода карбонатов глинистых серных руд Роздольского месторождения (Предкарпатья).— *Геохимия*, 1968, № 8.
- Мамчур Г. П.  $C^{12}/C^{13}$  в карбонатах Водинского месторождения самородной серы.— *Изв. АН СССР, серия геол.*, 1969, № 2.
- Мамчур Г. П., Лазарев И. С. Изотопный состав углерода в карбонатах Гаурдакского месторождения серы.— *Геохимия*, 1968, № 7.
- Соколов А. С. Геологические закономерности строения и размещения месторождений самородной серы.— *Труды Гос. ин-та горнохим. сырья*, 1959, вып. 5.
- Cheney E. S., Jensen M. L. Stable carbon isotopic composition of biogenic carbonates.— *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1965, 29.
- Dessau G., Jensen M. Z., Nakai N. Geology and isotopic studies of Sicilian sulfur deposits.— *Econ. Geol.*, 1962, 37, N 3.
- Feely H. W., Kulp J. L. Origin of Gulf Coast salt—dome sulphur deposits.— *Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol.*, 1957, 41, N 8.
- Grinenko W. A. Untersuchung der Bildungsverhältnisse sedimentärer Schwefellagerstätten mit Hilfe der Isotopenanalyse.— *Berichte Deutsch. Ges. geol. Wiss., B. Miner. Lagerstätten*, 1967, 12, N 1.
- Hodson W. A. Carbon and oxygen isotope ratios in diagenetic carbonates from marine sediments.— *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1966, 30, N 12.
- Kaplan J. R., Rittenberg S. C. Carbon isotope fractionation during metabolism of lactate by *desulfovibrio desulfuricans*.— *J. gen. Microbiol.*, 1964, 34.
- Thode H. G., Wanless R. K., Wallouch R. The origin of native sulphur deposits from isotope fractionation studies.— *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1954, 5, N 3.

### ЗНАЧЕНИЕ ИЗОТОПОВ УГЛЕРОДА В КАРБОНАТАХ ДЛЯ ПОИСКОВ СЕРЫ В ПРЕДКАРПАТЬЕ

Г. Т. Саксеев

В Предкарпатском сероносном бассейне устанавливаются две разновозрастные и генетически различные разновидности карбонатных пород, разнотносящихся к самородной сере. Это известняки первичной фацции карбонатных осадков и известняки вторичные, образовавшиеся по гипсоангидритам.

Первичные известняки. Осадочная природа первичных известняков устанавливается по слоистости, которая хорошо видна в некоторых обнажениях известняков, что подчеркивает их седиментационное образование; по сохранившимся отпечаткам и остаткам фауны, микрофауны и флоры, нередко встречающимся в известняках, свидетельствующим об их морском происхождении; по площади распространения известняков, превышающей площадь распространения гипсоангидритов, что характеризует фациальную независимость карбонатных осадков от нижележащих гипсоангидритов.

В противоположность укоренившимся прежним взглядам первичные известняки не содержат в себе серы. Как показано далее, первичные известняки отличаются от вторичных изотопным составом углерода.

Вторичные известняки образовались в процессе метасоматического замещения сульфатных минералов карбонатными с одновременным выпадением свободной серы в гипсоангидритовых породах.

Одним из главных доказательств вторичного происхождения известняков является тесная взаимосвязь сульфатных пород с карбонатными. Эта универсальная и общепризнанная закономерность прослеживается на всех советских и зарубежных месторождениях осадочного типа (Соколов, 1958, 1965 1, 2). Она свойственна и Предкарпатским серным месторождениям. Подтверждается следующими геологическими фактами.

1. Переменяемость карбонатных пород с гипсоангидритами. На Предкарпатских серных месторождениях сероносные известняки развиты преимущественно в верхней части гипсоангидритов. Однако там, где гипсоангидриты вскрывались до подстилающих пород, сероносные известняки были выявлены в нижней части гипсоангидритов мощностью до 17,25 м с промышленным содержанием серы.

С открытием Загайпольского серного месторождения, кроме надгипсовых и подгипсовых известняков, были обнаружены сероносные известняки среди гипсов в прослоях мощностью 0,5—9,2 м с промышленным содержанием серы. На примере вновь открытого Тейсаровского месторождения видно, что сероносные известняки многократно повторяются среди гипсов прослоями 0,4—5,5 м тоже с устойчивым промышленным содержанием серы. Аналогичное поведение сероносных известняков, встречающихся среди гипсоангидритов, наблюдается и на других серных месторождениях; об этом свидетельствуют и немногие скважины, вскрывшие гипсоангидриты до подстилающих пород.

Несомненно, такая приуроченность сероносных известняков к гипсоангидритам является генетической.

2. Своеобразные контактные переходы между вторичными известняками и гипсоангидритами. Чаще всего контактные зоны между вторичными известняками и гипсоангидритами представлены смешанной породой, состоящей из гипса и известняка в сопровождении самородной серы. Гипсы в таких зонах сохраняются в реликтах различной формы и размеров, «пропитанные» карбонатом, с расплывчатыми контурами, постепенно замещающиеся карбонатом и серой. Не вызывает сомнения тот факт, что такие зоны образовались в результате метасоматических процессов, проходивших в гипсоангидритах.

3. Вторичные известняки наследуют структуру и текстуру гипсоангидритов, что хорошо наблюдается на серных рудах Загайпольского и Тейсаровского месторождений. На соответствующих образцах керна видно, как слоистые ангидриты в результате гидратации переходят в волнисто-слоистые гипсы, которые, сохраняя текстуру, переходят в известняки. В известняках остается тот же ритм чередования тонких и тончайших прослоек, но место гипса занимают столь же мелкие и мельчайшие вкрапления самородной серы. Образованные по тонкослоистым гипсам тонкослоистые сероносные известняки являются тонко- и мелкокрапленными рудами, широко распространенными на серных месторождениях Предкарпатья.

Массивные темно-серые ангидриты, средне- и крупнокристаллические, при гидратации переходят в гипс с сохранением структуры и текстуры (последние унаследуются также при переходе гипсов в известняки, в которых вкрапления серы отвечают точно таким же по размеру и форме вкраплениям гипсоангидритов). В данном случае образуются массивные вкрапленные руды, состоящие из желтой скрытокристаллической серы с содержанием ее до 40%. Пятнистая структура гипсов, обусловленная крупными или мелкими изометричными включениями белого гипса, при переходе в известняк сохраняется. Изометричные включения белого гипса замещаются восковидной скрытокристаллической серой с жирным блеском. Аналогом пятнистых гипсов являются гнездовые или гнездово-вкрапленные серные руды.

4. Важным доказательством вторичного происхождения сероносных известняков по гипсоангидритам является унаследованная от гипсоангидритов мощность известняков. Мощность вторичных известняков, где процесс замещения прошел полностью, всегда соответствует общей мощности гипсоангидритов. Где переход был частичным, там мощность известняков и мощность оставшихся незамещенными гипсоангидритов в сумме соответствует общей мощности гипсоангидритового горизонта. Это подме-

чали на многих месторождениях Предкарпатья, но не находили удовлетворительного объяснения. Образование известняков по гипсоангидритам, естественно, влечет за собой унаследованную мощность и находит свое объяснение.

5. Площадь распространения вторичных известняков на общем фоне широкого развития гипсоангидритов ограничена фациально и структурно-тектонически. Вторичные известняки возникают в гипсоангидритах в узкой полосе по юго-западному краю Русской платформы, где они образуют пятна крупные или относительно мелкие, обычно вытянутые вдоль нарушений, с которыми они связаны. Юго-западная граница распространения гипсоангидритов проходит вблизи Предкарпатского сброса, почти в деталях повторяя его направление простирания.

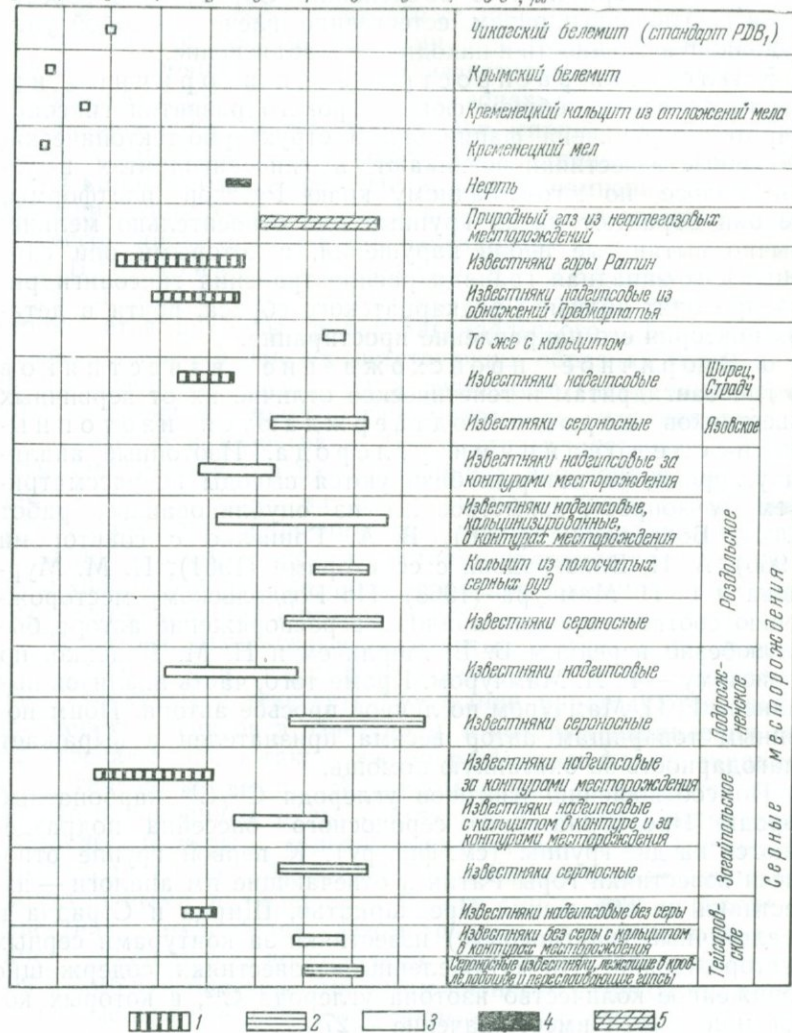
6. Вторичное происхождение известняков по гипсоангидритам и генетическое отличие их от первичных известняков хорошо подтверждаются изотопными исследованиями углерода. Изотопные анализы углерода, на которых базируются выводы по рассматриваемому вопросу, заимствованы из опубликованных работ Д. П. Бобровника (1966), В. А. Гриненко с соавторами (1966), А. П. Виноградова с соавторами (1961), П. М. Мурзаева и Г. П. Мамчура (1968). По Роздольскому месторождению соответствующие анализы в распоряжение автора были любезно переданы Б. В. Мерlichem и Н. М. Даценко, по Язовскому — Г. П. Мамчуrom. Кроме того, часть анализов выполнена Г. П. Мамчуrom по личной просьбе автора. Поименованным товарищам автор весьма признателен и выражает благодарность за оказанную помощь.

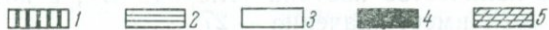
По соотношению изотопов углерода  $C^{12}/C^{13}$  карбонатные породы Предкарпатского сероносного бассейна подразделяются на две группы (см. фигуру). К первой группе относятся известняки горы Ратин и отвечающие им аналоги — известняки из обнажений Предкарпатья, Щирца и Страдча и аналогичные (надгипсовые) известняки за контурами серных месторождений. Это «утяжеленные» известняки, содержащие пониженное количество изотопа углерода  $C^{12}$ , в которых коэффициент  $\delta C^{13}$  имеет значение  $-27\text{‰}$ .

Вторую группу составляют известняки, генетически связанные с гипсоангидритами. Они относятся к более «легким» карбонатным породам, так как содержат повышенное количество изотопа углерода  $C^{12}$ ; в них коэффициент  $\delta C^{13}$  имеет пониженное значение: от  $-32$  до  $-65\text{‰}$ .

Существует еще промежуточная группа надгипсовых карбонатных пород, объединяющая в различной степени кальцинированные известняки без серы в контурах и за контурами серных месторождений. В отличие от предыдущих двух

+2 +1 0 -1 -2 -3 -4 -5 -6 -7  $\delta C^{13}, \text{‰}$




 1 2 3 4 5

**Изотопный состав углерода природных объектов Предкарпатья. Составил Т. Т. Саксеев**  
 Группы известняков: 1 — ратинская (гора Ратин и др.); 2 — связанных с гипсоангидритами; 3 — надгипсовых; 4 — изотопный состав углерода нефти; 5 — изотопный состав природного газа

групп известняки промежуточной группы отличаются широким разбросом  $\delta C^{13}$ : от  $-11$  до  $-57\%$ . По генезису это известняки первой группы. Свое неопределенное положение они приобрели за счет присутствия в них эпигенетического кальцита, содержащего повышенное количество легкого изотопа углерода  $C^{12}$ . Кальцит и легкий изотоп углерода образовались в известняках в результате метасоматических процессов при участии углеводородов, проникавших не только в гипсовую толщу, но и в покрывающие ее первичные известняки. Поэтому по мере увеличения в таких известняках вторичного (эпигенетического) кальцита и связанного с ним легкого изотопа углерода  $C^{12}$  значение  $\delta C^{13}$ , соответственно, уменьшается и может достигать минимальных пределов ( $-57\%$ ), характерных для известняков 2 группы. Такие известняки могут быть полностью замещенными эпигенетическим кальцитом, однако их первичное происхождение видно по условиям залегания и отсутствию в них, за редким исключением, самородной серы.

Замещение гипсоангидритов идет при участии углеводородов, содержащих биогенный углерод с изотопом  $C^{12}$ . Такая точка зрения подтверждается сравнением соотношений  $C^{12}/C^{13}$  из газа нефтегазовых месторождений Советского Союза (Галимов, 1968) с соответствующими данными по Предкарпатским серным месторождениям (см. фигуру) — для первых значения  $\delta C^{13}$ : от  $-32$  до  $-55\%$ , для вторых: от  $-33$  до  $-56\%$ .

Описанное явление нельзя объяснить случайным совпадением; оно определенно указывает на участие в серообразовании облегченного углерода углеводородов из нефтяных или газовых месторождений. Откуда и каким путем могли поступать углеводороды в гипсоангидритовые породы Предкарпатья? Здесь весьма важное значение приобретает структурно-тектонический фактор, т. е. система нарушений, среди которой ведущее место принадлежит Предкарпатскому сбросу. Предкарпатский сброс и сопровождающие его продольные и поперечные нарушения явились, вероятно, теми подводными каналами, по которым поступали в гипсоангидриты водные растворы, содержащие углеводороды или газовые эманации углеводородного ряда из нефтяных и газовых месторождений Предкарпатского прогиба. Если обратить внимание на пространственное размещение серных и газовых месторождений, то можно увидеть, что серные месторождения, расположенные вдоль юго-западного края платформы, сопровождаются газовыми месторождениями.

Первичные известняки по фациальным особенностям, сохранившимся в них отпечаткам и органическим остаткам нужно относить к ратинскому горизонту.

Вторичные известняки, образовавшиеся по гипсоангидри-там, должны находиться в одном с ними горизонте — днест-ровском.

Известняки ратинского горизонта, широко распространенные в Предкарпатском сероносном бассейне, серы не содержат. Находясь в кровле над гипсоангидритами или вторичными известняками, будучи кавернозными, они всегда создавали впечатление, что содержали в себе серу, впоследствии удаленную из них процессами выщелачивания и выноса. На самом деле такое представление было ошибочным. Эти известняки серы никогда не содержали. В них можно эпизодически обнаружить серу в контактовой части с вторичными сероносными известняками; но в этих случаях сера концентрируется в тонких прожилках, заполняя трещины, пустоты и каверны. При этом генетического родства серы с известняками (что характерно для вторичных известняков) не наблюдается — она в них является посторонним минералом. Содержание серы в осерненных интервалах первичных известняков непромышленное и к тому же неустойчивое. Поэтому находки серы в ратинских известняках являются — таким же исключением, как сера, встречаемая в нижнетортонских (барановских и нараевских) отложениях, в мелоподобных известняках турона (верхний мел) и даже в глинистых отложениях верхнего тортон, лежащих в кровле гипсоангидритов и известняков. Сера характеризуется большой подвижностью и способностью перемещаться вверх и вниз за пределы материнской породы.

Следует указать, что обнаружение в ратинских известняках вторичного кальцита даже в одиночных и мелких вкрапленниках (он хорошо определяется микроскопически) должно быть предметом серьезного внимания и расцениваться как проводник для поисков гипсоангидритов и связанных с ними вторичных сероносных известняков. Сочетание первичный известняк — эпигенетический кальцит в определенных благоприятных условиях может оказаться существенным поисковым признаком для открытия новых серных месторождений в Предкарпатье.

В статье сделана попытка показать роль и значение геохимии изотопов углерода в условиях Предкарпатского сероносного бассейна. Исследования в этом направлении только начаты, они должны быть продолжены. Высокоточный метод изотопного анализа углерода в карбонатных породах в сочетании с геологическими закономерностями должен найти достойное место в поисковых работах и изучении серных месторождений Предкарпатья.

- Бобровник Д. П.* О надгипсовом (ратинском) известняке юго-западной окраины Русской платформы.— В кн. «Геология и геохимия серных месторождений Предкарпатья». Киев, 1966.
- Виноградов А. П., Гриненко В. А., Устинов В. И.* Происхождение Прикарпатских серных месторождений по изотопному составу  $S^{32}/S^{34}$  и  $C^{12}/C^{13}$ .— Геохимия, 1961, № 10.
- Галимов Э. М.* Геохимия стабильных изотопов углерода. Изд-во «Наука», 1968.
- Гриненко В. А., Мамчур Г. П., Сребродольский Б. И.* Изотопный состав углерода карбонатов серных месторождений Предкарпатья.— Мин. сб. Львовск. ун-та, 1966, № 20, вып. 2.
- Мурзаев П. М., Мамчур Г. П.* Пространственные изменения  $\delta S^{13}$  сероносных известняков Предкарпатья.— Докл. АН СССР, 1968, 183, № 4.
- Соколов А. С.* Основные закономерности геологического строения и размещения осадочных месторождений самородной серы.— Сов. геология, 1958, № 5.
- Соколов А. С. 1.* О генезисе месторождений самородной серы.— Литол. и полезн. ископ., 1965, № 2.
- Соколов А. С. 2.* Сероносность Русской платформы. Изд-во «Наука», 1965.

### ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ И ГЕНЕЗИС СЕРЫ МЕСТОРОЖДЕНИЯ НОВОЕ

(о-в Итуруп, Курильские острова)

*В. И. Виноградов, В. С. Знаменский*

Изучение изотопного состава серы в районах активного вулканизма представляет собой интересную, но весьма трудную задачу. Интересна она в том отношении, что изотопный состав так называемой вулканогенной серы оказывается резко изменчивым; причем намечаются некоторые тенденции в распределении изотопов серы между ее различными соединениями. Это значит, что ответственными за такое распределение являются какие-то вполне определенные процессы, познание которых может расширить наши представления о некоторых сторонах вулканической деятельности. Трудна она потому, что сам по себе вулканический процесс чрезвычайно сложен. На поведение многих компонентов, участвующих в вулканизме, оказывают влияние не только глубинные, но и приповерхностные явления.

В вулканических постройках действующих вулканов захороненная сера претерпевает химическое изменение и перекристаллизацию (Знаменский, 1969). В поверхностных условиях сера окисляется до свободной серной кислоты, а сульфат-ион часто может вновь восстанавливаться до сероводорода; в этих процессах участвуют иногда окисляющие серу

и сульфатредуцирующие бактерии (Гриненко и др., 1968). При температурах 300—600° С, вероятных вблизи активного вулканического очага, принципиально возможен гидролиз ранее образованных сульфидов и самородной серы (Набоко, Сильниченко, 1969; Дейнес, 1938).

В настоящее время считается, что единственной возможной причиной разделения изотопов серы в природной обстановке является участие ее в окислительно-восстановительных реакциях. Только перераспределение атомов серы между ее окисленными и восстановленными соединениями может быть ответственно за изотопное фракционирование. Это перераспределение должно происходить к тому же в условиях относительно невысоких температур.

Исходя из общих представлений, следует считать, что глубинная зона Земли, где зарождаются вулканические очаги, характеризуется резко восстановительной обстановкой, в которой невозможно существование окисленных соединений серы. Появление их в магматических расплавах или газах — следствие более окислительных условий верхних зон земной коры. В то же время окислительная обстановка в верхних частях Земли так или иначе связана с существованием кислородной атмосферы. Это результат либо непосредственной конвективной циркуляции воздушных масс в зоне вулканической постройки, либо разложения кислородных соединений, образовавшихся близ поверхности и попавших в иные термодинамические условия. Наряду с кислородом в зону действия вулкана могут попадать и иные компоненты поверхностного происхождения из прорываемых вулканическим аппаратом пород и насыщающих эти породы вод; к этим компонентам относится и интересующая нас сера.

Авторы провели измерения изотопного состава серы месторождения Новое. По своим геологическим особенностям оно аналогично другим вулканогенным месторождениям серы — таким, как Заозерное, Малетойваямское и пр. Геолого-минералогические особенности месторождения детально описаны одним из авторов в другой статье настоящего сборника.

Месторождение Новое представляло интересный объект для изучения изотопного состава его серы. В пределах этого месторождения были выявлены разнообразные по облику и способу образования типы руд. Основная масса серных руд на месторождении представлена осерненными слоистыми породами, часть из которых относится к типичным озерным отложениям. В них иногда сохраняется четкое послонное распределение серы в руде. Геолого-петрографические наблюдения позволяют думать о сингенетическом накоплении серы. В то же время среди этих сероносных осадков отмечаются мощные прослой серных руд замещения с реликто-

вой структурой лав и туфов, представленные преимущественно опаловыми и кварцевыми разностями. Наконец, на месторождении Новое нередко находки вторичной переплавленной массивной крупнокристаллической серы в виде гнезд, вкрапленности и прожилков. Часть руды месторождения была также переплавлена; но при этом не происходило значительной миграции серы, поскольку ее первичная морфология часто почти не нарушена, а сера в этих рудах образует крупные скелетные кристаллы, прорастающие твердый кремнистый каркас породы. Такая перекристаллизация происходила в недрах вулкана Новый, тогда как гнезда, вкрапленность и прожилки серы образованы в основном при расплавлении серы в близповерхностных условиях.

Исходя из общих соображений, можно было ожидать, что сера типичных осадочных руд и метасоматических руд (защемления) будет различаться по изотопному составу. Наиболее реальными способами образования самородной вулканогенной серы представляются следующие: прямое окисление вулканогенного сероводорода и взаимодействие сероводорода с сернистым газом. В первом случае самородная сера будет обладать тем же изотопным составом, что и сера исходного сероводорода. Во втором случае изотопный состав самородной серы будет несколько утяжелен по отношению к составу сероводорода за счет участия в ее образовании более тяжелой серы вулканического сернистого газа. Реальное положение более сложно. При соприкосновении вулканических газов с атмосферным воздухом происходит интенсивное окисление сероводорода до элементарной серы и далее до  $SO_2$  и  $SO_3$ . При этом можно представить себе следующие модельные примеры поведения изотопов серы:

1. Простое окисление  $H_2S$  до  $S^0$ . Изотопный состав серы не изменится.

2. Взаимодействие  $H_2S$  и  $SO_2$  поверхностного происхождения, т. е.  $SO_2$ , образовавшегося за счет окисления  $H_2S$ . Поскольку окисление не сопровождается изотопным разделением, результирующий изотопный состав самородной серы останется неизменным.

3. Взаимодействие  $H_2S$  с глубинным  $SO_2$ , обладающим, как правило, утяжеленным изотопным составом. Изотопный состав самородной серы в этом случае будет утяжелен по отношению к составу серы  $H_2S$ .

4. При различных соотношениях в газе тяжелой серы  $SO_2$  глубинного происхождения и легкой — поверхностного  $SO_2$  окисления самородная сера будет иметь промежуточный изотопный состав.

Исходный состав серы сероводорода также может быть различным. Не исключается участие в серообразовании се-

роводорода, возникшего при микробиологической редукции сульфата окисления, а также сероводорода, образованного в результате высокотемпературного разложения сульфидов или самородной серы.

В толще озерной воды, насыщенной сероводородом, окисление последнего должно происходить значительно медленнее. Соответственно, относительная роль серы, возникающей по реакции  $H_2S + SO_2$ , будет возрастать; причем здесь основную роль будет играть глубинный  $SO_2$  с утяжеленной серой. В результате элементарная сера должна характеризоваться несколько более тяжелым изотопным составом, что и наблюдается иногда на конкретных объектах (Виноградов, 1971). Эта тенденция может оказаться нарушенной в случае обильного поступления в озеро поверхностных богатых кислородом вод. Изотопный состав серы будет приближаться к изо-

Таблица 1

Изотопный состав самородной серы месторождения Новое

№ образца	Краткая характеристика образца и место отбора	$\delta S^{34}$ , ‰
<i>Прожилки, гнезда чистой серы, образованной при раскристаллизации серного расплава</i>		
7ж	Тонкие прожилки в озерном литифицированном осадке, согласные и секущие. Участок Северо-Восточный, район штольни 1	-8,8
95б	Крупное гнездо в верхней части захороненного эффузивного купола. Участок Центральный	-7,8
60	Гнезда в потоке брекчиевой лавы. Участок Западный, профиль 4а	-7,7
1-183	Прожилки серы. Участок Северо-Восточный, скв. 1	-6,5
<i>Сера в бессульфидных рудах замещения</i>		
107-1	Опаловая серная руда замещения. Участок Западный, штольня 1	-8,1
41	Опаловая серная руда замещения. Участок Западный, профиль 4а	-6,8
<i>Сера в рудах замещения со вторичным (по сере) пиритом</i>		
107-2	Остаточная сера в метасоматической сульфидной зоне. Участок Западный, штольня 1	-17,5
94в	Массивная руда замещения с вторичным пиритом и алунином. Участок Центральный	-15,2
94д	Алунит-кварцевая серная руда. Вершинная часть захороненного эффузивного купола. Анализировалась сумма серы и пирита (3:1). Участок Центральный	-12,3
<i>Обломочные серные руды</i>		
115-1	Обломок массивной серной руды замещения в котловинной руде. Участок Западный, штольня [4]	-21,1
115-2	Песчаник с серой, цементирующей крупные обломки в котловинной руде. Там же	-10,9
11-28	Слоистый песчаник с серой. Участок Северо-Восточный, скв. 11	15,8

топному составу серы сероводорода. Если при этом учесть возможность поступления в озерные осадки терригенной серы с береговых fumarol, то результирующий изотопный состав озерной серы можно считать близким к составу исходной сульфидной серы.

Данные по изотопному составу разных форм серы месторождения Новое представлены в табл. 1—3. Из табл. 1 следует, что изотопный состав элементарной серы очень постоянен. Сера в разных типах руд характеризуется практически одним и тем же изотопным составом. Такое совпадение позволяет заключить, учитывая имеющийся в нашем распоряжении материал, что большая часть серы в различных типах руд образовалась в результате одного и того же процесса. В то же время именно таким (от  $-7$  до  $-9\%$ ) изотопным составом характеризуется самородная сера Малетойваямского месторождения на Камчатке, считающегося некоторыми исследователями типичным месторождением замещения. Приходится заключить, следовательно, что и месторождение Новое должно быть отнесено к типу руд замещения даже для случая слоистых руд озерных осадков. Это предположение находится в кажущемся противоречии с геолого-петрографическими наблюдениями. Значит, либо неверно предположение о различии изотопного состава озерных осадочных руд и руд замещения, либо оно проявлено не очень четко и нужно более детальное изучение, при котором это различие будет обнаружено.

Часть образцов самородной серы оказалась резко отличной по изотопному составу от образцов основной массы руд. Это относится к образцам с четкими признаками их вторичной переработки. Последняя выразилась в интенсивном замещении самородной серы пиритом и иногда алунином; причем с явно вторичным алунином обычно ассоциирует вторичный пирит, и их взаимоотношения позволяют говорить об одновременном формировании. Сера в этих образцах еще более обогащена легким изотопом  $S^{32}$  — вплоть до  $-17,5\%$ , а в одном из образцов обломочных серных руд (переотложенная серная руда) это облегчение достигало даже  $-21\%$ , хотя цементирующая эти обломки осадочная сера имела изотопный состав, близкий к среднему составу самородной серы месторождения (обр. 115). В данном случае изотопный состав серы цемента и обломка подтверждает выявленное при геолого-петрографическом анализе разновременное образование серы цемента и обломка.

Подобные случаи обнаружения исключительно легкой серы в холодных источниках на площади Малетойваямского месторождения были объяснены ранее вторичными гипергенными процессами, связанными с окислением самородной серы

Изотопный состав сульфидной серы месторождения Новое

№ образца	Краткая характеристика образца и место отбора	$\delta S^{34}$ , ‰
<i>Пропилитизированные породы</i>		
2е	Пирит. Прожилки и вкрапленность в андезите из толщи, подстилающей серные руды. Присутствуют хлорит, монтмориллонит, кварц. Участок Северо-Восточный, русло р. Черная	-14,1
1-117	Пирит. Прожилки и вкрапленность в андезите, находящемся внутри рудной толщи. Участок Северо-Восточный, скв. 1	-4,1
<i>Аргиллизированные породы</i>		
3а	Пирит. Тонкая вкрапленность в каолин-опаловой породе, подстилающей рудное тело. Участок Северо-Восточный, 30 м ниже устья штольни 1	-8,6
94а	Пирит. Тонкая вкрапленность в каолин-опаловой породе в некке андезитового состава. Участок Центральный	-8,5
93в	Пирит. Секущие прожилки пирит-монтмориллонит-кварцевого состава в нижней части зоны аргиллизации андезитового некка. Участок Центральный	-7,8
<i>Послерудные сульфиды</i>		
94в	Пирит. Замещает серу совместно с алунином. Верхняя часть захороненного эффузива купола. Участок Центральный	-26,5
107-2	Пирит. Метасоматические зонки по опаловой серной руде замещения. Участок Западный, штольня 1	-10,9
1-183	Пирит. Неправильные выделения и вкрапленность в серной руде. Участок Северо-Восточный, скв. 1	-9,9
25ж	Молибденит. Прожилки, секущие алунит-кварцевую породу с серой и глинистыми минералами. Участок Юго-Восточный	-0,2

до сульфата и повторным биогенным восстановлением этого сульфата (Гриненко и др., 1968). Одним из авторов настоящей статьи среди образцов с Малетойваямского месторождения, представленных ему Г. М. Власовым и О. Г. Борисовым, на фоне весьма равномерных значений около  $-10\text{‰}$  (Виноградов, 1971) — был обнаружен один образец с изотопным составом около  $-21\text{‰}$ . При обсуждении этих данных с М. В. Ивановым им было высказано предположение, кажущееся нам наиболее приемлемым, о вторичной природе легкой серы, возникшей за счет редукции сульфата окисления при возможном участии сульфатредуцирующих бактерий.

Значительно более широкое развитие очень легкой серы на месторождении Новое может указывать на большую интенсивность вторичных гипергенных процессов в ходе формирования этого месторождения. Некоторую роль в облегчении серы могли играть также процессы ее гидrolитического раз-

ложения, хотя с их помощью не удастся объяснить крайние значения  $\delta S^{34}$  самородной и сульфидной серы.

Распределение изотопов серы в пирите (табл. 2) аналогично установленному для самородной серы. Пиритная сера аргиллизированных пород имеет значения  $\delta S^{34}$  около  $-8\%$ , а в пиритах, замещающих серные руды, состав серы чрезвычайно изменчив и главным образом облегчен по сравнению с пиритом зоны аргиллизации: колеблется от  $-10$  до  $-26,5\%$ . Таким образом, и в этом случае в изотопном составе серы отражаются явные признаки вторичного характера сульфидной серы.

Большие вариации в изотопном составе самородной и пиритной серы в рассматриваемых рудах можно также легко объяснить различной степенью смешивания вторичного  $H_2S$  с первичным глубинным  $H_2S$ . Можно заключить, таким образом, что в момент формирования месторождения Новое отдельные участки его подвергались интенсивному воздействию окислительных процессов, в то время как на других существовали восстановительные условия, где происходила повторная редукция сульфата окисления. Такое сложное распределение окислительно-восстановительных обстановок очень часто возникает в современных кальдерах (кальдера Головинина).

В недрах вулканической постройки также может создаваться неравномерное распределение температур и окислительно-восстановительных условий, что в свою очередь еще более разнообразит изотопный состав погребенной и затем химически измененной серы.

Сказанное отражается в изотопном составе сульфатной серы. Из табл. 3 следует, что изотопный состав алунитов колеблется в пределах  $9-23\%$ .

Как известно, изотопный состав окисленных форм вулканической серы вообще характеризуется утяжелением, и причины этого обсуждались одним из авторов ранее. В то же время в пределах вулканической постройки образуется вторичный сульфат окисления, который содержит серу, близкую по изотопному составу к окисляемой самородной и сульфидной сере, т. е. относительно легкую. Смешение серного ангидрида с тяжелой серой и поверхностного вторичного сульфата с легкой дает любые промежуточные значения изотопного состава серы сульфатов, которая фиксируется в виде алунита или гипса. При этом верхние значения  $\delta S^{34}$  будут приближаться к характерным для состава серы  $SO_3$  глубинного происхождения. В нашем случае наиболее тяжелым ( $23\%$ ) оказался изотопный состав вторичного алунита, замещающего самородную серу совместно с пиритом; разница в изотопном составе серы пирита и серы алунита дости-

Изотопный состав сульфатной серы месторождения Новое

№ образца	Краткая характеристика образца и место отбора	$\delta S^{34}$ , ‰
61	Тонкопластинчатый алуни́т в ксенолите алуни́т-опаловой породы, захваченной лавовым потоком. Участок Западный, профиль 4	14,1
27	Тонкопластинчатый алуни́т в алуни́т-кварцевой породе с реликтовой структурой эффузива. Участок Юго-Восточный	12,6
94	Пластинчатый алуни́т, рассеянный и в прожилках, в пористой алуни́т-кварцевой породе. Верхняя часть захороненного эффузивного купола. Участок Центральный	23,0
1-86	Псевдокубический алуни́т в алуни́т-опаловой с каолинитом породе в окисленной части месторождения. Участок Северо-Восточный, скв. 1	8,7
1-117	Гипс из прожилка в монтмориллонитизированном андезите с пиритом. Участок Северо-Восточный, скв. 1	-10,8

гает здесь 47‰, что не может быть пока объяснено ни одним отдельно взятым процессом фракционирования изотопов при изменении самородной серы. Вторичный сульфат должен быть значительно более легким. Приходится предполагать, что в образце, из которого была химическим способом извлечена сера для анализа, в значительном количестве имелся первичный сульфат глубинного происхождения, который сохранился в породе во время ее интенсивной вторичной переработки.

Мы видим, таким образом, что предпринятая авторами попытка изучить изотопный состав серы месторождения Новое привела, скорее, к постановке целой серии новых вопросов, чем к решению старых. Тем не менее нам представляется, что такой выход стоил затраченных усилий. Имеющийся материал дает основание полагать, что более конкретные результаты могут быть получены при детальном исследовании, и месторождение Новое является одним из наиболее подходящих объектов для применения изотопного метода.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Виноградов В. И. Изотопный состав гидротермально-метасоматической серы областей современного вулканизма.— В сб. «Вулканизм, гидротермы и рудообразование (материалы III всес. вулканол. сов., т. 2). Изд-во «Наука», 1971.
- Гриненко В. А., Иванов М. В., Леин А. Ю. Влияние микробиологических процессов на изотопный состав серы некоторых минералов зоны окисления.— Докл. АН СССР, 1968, 183.

- Дейнес О. Происхождение вулканических отложений серы.— В кн. «Переводы по геологии и полезным ископаемым», № 105. Комитет по делам геологии при СНК СССР, Центр. геол. библиотека. Л., 1938.
- Знаменский В. С. Пострудные явления на вулканических серных месторождениях. Тезисы докл. конф. молодых ученых, посвященной 100-летию со дня рождения В. И. Ленина. М., 1969.
- Набоко С. И., Сильниченко В. Г. К генезису сульфат-иона в вулканических водах.— В сб. «Молодые гидротермально измененные породы Камчатки и Курильских островов». Изд-во «Наука», 1969.

## ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ СЕРЫ И НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ ЛАЗУРИТА

*В. И. Виноградов, М. А. Лицарев*

В настоящее время промышленные месторождения лазурита достоверно известны только в трех районах мира. Прежде всего — это Южное Прибайкалье, где, помимо разрабатываемого Мало-Быстринского месторождения, имеется несколько лазуритопроявлений, масштабы которых неясны. Другим лазуритоносным районом является Южный Памир, где находятся крупнейшее в мире афганское месторождение Сары-Санг (Северный Афганистан) и на территории СССР — Ляджвардаринское месторождение (в литературе оно называется также Шахдаринским или Памирским). Наконец, в Чили известно несколько лазуритовых месторождений, из которых наиболее крупное — Карен — разрабатывается в настоящее время.

Все промышленные месторождения лазурита, за исключением чилийских<sup>1</sup>, связаны с толщами докембрийских глубокометаморфизованных комплексов пород и приурочены обычно к мощным горизонтам доломитовых мраморов. Парегенные с лазуритом минералы — такие, как флогопит, диопсид, форстерит, скаполит и другие, относятся к распространенным минералам в древних гранито-гнейсовых комплексах. Они являются основными минералами лазуритовых и флогопитовых месторождений и обычной примесью доломитовых мраморов, кальцифиров и других пород. Промышленные месторождения флогопита и лазурита обнаруживают сходство не только по характеру минерального состава. Они родственны и в генетическом отношении: и флогопитовые и лазуритовые месторождения в древних гранито-гнейсовых

<sup>1</sup> Геологическое положение лазуритовых месторождений Чили и возраст вмещающих их пород остаются неясными.

комплексах образуются в результате метасоматического взаимодействия алюмосиликатных и магнезиально-карбонатных пород при участии послемагматических растворов (Коржинский, 1945, 1947, 1955). Характерно, что эти месторождения часто располагаются вблизи одно от другого и приурочены к одним и тем же толщам пород, т. е. совмещены пространственно и геологически. Так, в Южном Прибайкалье все флогопитовые и лазуритовые месторождения локализируются в породах слюдянской свиты; все флогопитовые месторождения Юго-Западного Памира и известное здесь Ляджвардаринское месторождение лазурита также располагаются в пределах одной свиты — горанской.

Несмотря на, казалось бы, совершенно сходные условия образования флогопита и лазурита распространенность их в природе резко различна. Флогопит, как минерал, встречается довольно часто не только в глубинных, но и в гипабиссальных комплексах, хотя его промышленные месторождения сравнительно малочисленны. Лазурит — и как минерал и как полезное ископаемое — исключительно редок. Это означает, что условия, достаточные для образования флогопита и многих парагенных с ним минералов, оказываются недостаточными для возникновения лазурита. Последний возникает, очевидно, в особой обстановке.

В настоящей работе сделана попытка с помощью изучения изотопного состава серы минералов флогопитовых и лазуритовых месторождений подойти к выяснению специфики условий лазуритообразования. Исследования проводились на материале, собранном авторами на Мало-Быстринском и Ляджвардаринском месторождениях лазурита.

### **Краткие сведения о геологии Мало-Быстринского и Ляджвардаринского месторождений лазурита**

Основные черты геологии Южного Прибайкалья и Юго-Западного Памира, всесторонняя характеристика и различные вопросы образования лазуритовых месторождений этих районов изложены в работах ряда исследователей (Коржинский, 1945, 1947, 1955; Воскобойникова, 1938; Полякова, 1932; Смирнов, 1928; Сулоев, 1939; Ескин и др., 1968; Ферсман, 1922; Клунников, Попов, 1936; Юдин и др., 1932; Хорева, 1955; и др.).

Все лазуритопроявления Южного Прибайкалья, в том числе и самое крупное — Мало-Быстринское месторождение, подчинены, как уже отмечалось, слюдянской свите метаморфических пород архейского алдано-слюдянского комплекса. Основу свиты составляют различные по составу гнейсы и кристаллические сланцы, мраморы и кальцифиры. Необхо-

димо подчеркнуть, что мраморы и кальцифиры в разрезе архея Южного Прибайкалья играют весьма существенную роль. Так, в бассейне Слюдянки, по данным А. И. Сулоева (1939), суммарная мощность мраморов 46,5% от всей мощности развитых здесь метаморфических пород. Преимущественно это чистые доломиты; кальцитовые мраморы и кальцифиры встречаются значительно реже. Первично-осадочное происхождение главной массы пород слюдянской свиты не вызывает сомнений и признается всеми исследователями. Этот вывод подтверждается ритмической слоистостью, характерной для строения разреза свиты (Роненсон, 1961), выдержанностью мощности и минерального состава отдельных пластов пород по простиранию и т. д.

Мало-Быстринское месторождение лазурита приурочено к слою существенно доломитовых мраморов, имеющему, по данным В. Н. Матонина и Ю. И. Алексеева, мощность около 90 м, близкое к субширотному простирание и падение на север под углом до 80°. Кристаллический доломит содержит в качестве примеси кальцит, диопсид, форстерит, графит, флогопит, апатит, пирит и другие минералы; при ударе молотком издает сильный запах сероводорода. С севера к доломитам прилегают клинопироксеновые сиениты, с юга они контактируют с гнейсами, переслаивающимися с мраморами. Доломиты и прилегающие к ним породы включают жильные тела гранит-пегматитов и гранитов.

Лазуриновые породы развиты вдоль непосредственных контактов гранит-пегматитовых и гранитовых тел с доломитовым мрамором, а также образуются вдоль трещин в этих телах. Метасоматическая природа лазуриновых пород, впервые доказанная Д. С. Коржинским (1947), подтверждается характером зональности с отчетливо выраженными структурами и текстурами замещения, в которой лазуриновая порода является одной из закономерных зон замещения гранита или гранит-пегматита. Как показано детальными исследованиями Д. С. Коржинского (1947), Мало-Быстринское месторождение представляет собой биметасоматическое образование, обусловленное диффузионным взаимодействием полевошпатовых пород с вмещающими их доломитами при участии высокотемпературных послемагматических растворов. Основными минералами лазуриновых пород и прилегающих к ним образований являются лазурит, диопсид, флогопит, апатит, пирит, кальцит, иногда нефелин и кислый плагиоклаз.

Пока единственное на Юго-Западном Памире Ляджвардаринское лазуриновое месторождение располагается в толще метаморфических пород горанской свиты, являющейся нижним членом стратиграфического разреза докембрийской ваханской серии. Свита сложена различными гнейсами, слан-

цами, мраморами и кальцифирами; широко распространены амфиболиты и мигматиты. Карбонатные породы в разрезе свиты играют видную роль и образуют в ней многочисленные, иногда очень мощные горизонты. По составу это в основном доломитовые мраморы; значительно менее распространены кальцитовые мраморы и кальцифиры; изредка встречаются магнезитовые мраморы. Первично-осадочное происхождение основной части пород горанской свиты доказываются их отчетливой слоистостью, согласным пластовым залеганием, выдержанностью пластов по простиранию и падению и т. д.

Ляджвардаринское месторождение лазурита приурочено к пласту доломитовых мраморов мощностью около 80 м, пого падающему на северо-восток под углом примерно 15—20°. В составе мрамора, помимо доломита, содержится кальцит (иногда до 20—25%), а также примесь форстерита, диопсида, флогопита, апатита, графита, пирита и др. Мраморы, вмещающие лазуритовое оруденение, подстилаются лейкократовыми гнейсо-гранитами, переходящими по направлению к контакту с мраморами в биотит-амфиболовые разности, и перекрываются биотитовыми гнейсами. Вся толща пород месторождения сечется жилами гранит-пегматитов и аплитов.

Лазуритовые породы локализируются в виде кайм вокруг гранит-пегматитовых и аплитовых тел (или вокруг отдельных блоков этих пород), находящихся в контакте с доломитовым мрамором, а также развиваются вдоль трещин в гранит-пегматитах и аплитах. В генетическом отношении Ляджвардаринское месторождение является аналогом Мало-Быстринского; на основании детальных исследований Б. Я. Хоревой (1955) и наших наблюдений оно также относится к биметасоматическим образованиям. Главные минералы лазуритовых и прилегающих к ним других метасоматических пород месторождения — лазурит, флогопит, диопсид, кальцит, форстерит, апатит, пирит, иногда кислый плагиоклаз, скаполит.

Таким образом, по характеру локализации лазуритовых пород, минеральному составу и генезису Мало-Быстринское и Ляджвардаринское месторождения весьма сходны между собой. Они являются биметасоматическими образованиями, а это означает, что все парагенные минералы месторождений возникли в результате диффузионного взаимодействия компонентов химически неравновесных пород (гранит-пегматитов или аплитов с доломитами) при участии высокотемпературных послемагматических растворов. Расчеты баланса вещества для случая метасоматического взаимодействия указанных пород с образованием лазуритовой породы, проведенные Д. С. Коржинским (1947) и Б. Я. Хоревой (1955), по-

казывают, что главные петрогенные компоненты метасоматитов (Al, Si, Mg, P) полностью заимствуются в процессе метасоматоза из реагирующих пород. Вхождение в состав ряда метасоматических минералов (лазурит, скаполит, флогопит, апатит и др.) таких компонентов, как Cl, F, S, свидетельствует о широком участии последних в процессе метасоматоза. Есть основания предполагать, что источником этих компонентов являются осадочно-метаморфические породы и прежде всего мраморы и кальцифиры. Об этом, в частности, свидетельствует присутствие в мраморах и кальцифирах примеси флогопита, апатита, скаполита и других минералов, содержащих F, Cl и S, наличие зерен флюорита и прослоек апатита в полосчатых кварц-диопсидовых породах, ассоциирующих с доломитами (Южное Прибайкалье), нахождение сульфатной серы в карбонатных породах (содержание  $SO_3$  в карбонатных породах Южного Прибайкалья и Юго-Западного Памира достигает 0,35 вес. %), а также результаты изучения изотопного состава серы минералов лазуритовых и флогопитовых месторождений.

### Результаты изучения изотопного состава серы

Прежде чем перейти к обсуждению конкретного материала, напомним кратко основные положения, которые лежат в основе интерпретации результатов изотопных анализов серы<sup>1</sup>.

Как известно, средний изотопный состав серы Земли принимается равным составу серы метеоритов. Отношение  $S^{32}/S^{34}$  метеоритной серы принимается равным 22,22. Изотопные отношения серы нагляднее выражать в значениях  $\delta S^{34}$  ‰, которыми мы будем в основном пользоваться. Величина  $\delta S^{34}$  показывает, на сколько промилль относительное содержание тяжелого изотопа  $S^{34}$  в исследуемом образце отличается от его содержания в эталоне. Если это отличие в большую сторону, т. е. в образце концентрация  $S^{34}$ , выше, чем в эталоне, говорят об утяжелении образца и значение  $\delta S^{34}$  для него считается положительным. Если, наоборот, концентрация  $S^{34}$  в образце ниже, чем в эталоне, т. е. величина  $\delta S^{34}$  отрицательна, говорят об облегчении образца. В качестве основного эталона во всех лабораториях мира используется сера метеоритного троилита. Соответственно значение  $\delta S^{34}$  метеоритной серы принимается равным нулю.

<sup>1</sup> Более подробные сведения по вопросам изотопии серы читатель найдет в последних работах Л. Н. и В. А. Гривенко (1967, 1968), В. И. Виноградова (1967) и др.

Все приводимые в настоящей работе данные рассчитаны относительно состава серы Сихотэ-Алинского метеорита. Воспроизводимость измерений около  $\pm 0,5\%$ .

Фракционирование изотопов серы связано с процессами, происходящими в земной коре. Основным фактором фракционирования оказывается перераспределение изотопов серы между ее окисленными и восстановленными формами. Относительно механизма такого перераспределения существуют разногласия, но сам факт не подлежит сомнению. Наиболее распространенным и безусловно доказанным механизмом изотопного разделения серы в природе является восстановление сульфатов. В ходе сульфатредукции легкие изотопы серы вступают в реакцию скорее, чем тяжелые. В результате возникающий сероводород относительно обогащается легким изотопом  $S^{32}$  (облегчается), а в сульфатном остатке накапливается тяжелый изотоп  $S^{34}$  (сера сульфата утяжеляется). Изотопное фракционирование серы при восстановлении сульфата — процесс чисто физико-химический. Разделение происходит независимо от того, восстанавливается сульфат неорганическим путем или под влиянием сульфатредуцирующих бактерий. Можно предполагать только, что неорганическое восстановление сульфата в природных условиях требует высоких температур, при которых изотопный эффект процесса будет, видимо, снижаться.

В обычных условиях верхних зон земной коры восстановление сульфатов проявляется чрезвычайно широко, но всегда идет при участии сульфатредуцирующих бактерий. Вся масса океанического сульфата прошла через цикл биогенного восстановления. В результате сера океанического сульфата утяжелилась по отношению к среднему изотопному составу серы Земли на  $20\%$ . Соответствующий этому утяжелению избыток легкого изотопа  $S^{32}$  накапливается и фиксируется в осадочно-диагенетических сульфидах. Интересно, что утяжеление серы океанического сульфата держится примерно на одном и том же уровне в течение всего геологического времени, начиная с кембрия, о чем можно судить, изучая изотопный состав серы эвапоритов (Тод, Монстер, 1964).

Утяжеление изотопного состава океанической серы — результат сложного динамического процесса, который определяется круговоротом океанического сульфата. В качестве основных опорных моментов в последовательных циклах такого круговорота является постоянство содержания сульфатов в океаническом резервуаре и как неизбежное следствие этого, по-видимому, постоянство общей солености океанической воды и постоянство количества органического вещества на Земле. Изменение в режиме того или другого должно сейчас же отразиться на активности и популяции сульфатреду-

цирующих бактерий, и, следовательно, на изотопном составе сульфатной серы океана.

То обстоятельство, что изотопный состав серы эвапоритов выдерживается на довольно постоянном уровне, позволяет утверждать, что в течение длительного геологического времени динамическое равновесие, которое определяется круговоротом серы, оказывается достаточно выдержанным. Это значит, что как соленость морской воды, так и количество живого вещества не испытывали резких или однонаправленных изменений за геологическую историю фанерозоя. Изучение изотопного состава серы из древних толщ Прибайкалья (Чухров и др., 1968) позволило распространить этот вывод на значительно больший отрезок геологического времени вплоть до времени накопления исходных осадков метаморфических толщ Южного Прибайкалья. Оказалось, что изотопный состав серы, заключенной в контактово-метасоматических минералах — скаполите, лазурите, апатите — и в окружающих карбонатных породах, резко утяжелен (на 20‰ и более) по отношению к составу серы метеоритов. Такое обогащение можно объяснить только тем, что в составе осадочных, впоследствии метаморфизованных пород архея были отложения, обогащенные морским сульфатом с нормальным для сульфатов более поздних геологических эпох изотопным составом серы. Это позволяет предполагать также, что исходные осадочные толщи метаморфических пород были гипсоносны. Не исключено, что нормальная фациальная последовательность образования эвапоритов через доломиты к сульфатам обусловила также накопление и галоидных отложений — хлоридов натрия и калия. При последующем метаморфизме осадочных пород соли, как наиболее неустойчивые и реакционноспособные компоненты осадочных толщ, исчезли из разреза. Следы их видны в химизме метасоматических преобразований и в составе некоторых минералов. Убедительным подтверждением первично-морского происхождения серы метасоматических минералов является ее изотопный состав.

Летом 1968 г. мы собрали дополнительный материал, который подкрепляет высказанные предположения. Прежде всего оказалось, что в районе Слюдянских месторождений флогопита широко распространена сульфатная сера. Качественно ее присутствие обнаружено в каждом из нескольких десятков случайно отобранных кристаллов апатита со всех рудников Слюдянки. В разрезах мраморов, как непосредственно примыкающих к зонам флогопитизации, так и далеко в стороне от них, обнаружены карбонатные прослои, содержащие повышенные количества сульфат-иона. Наиболее часто повышенное содержание сульфатной серы устанавли-

Таблица 1

**Изотопный состав серы минеральных образований Слюдянского  
флогопитовых месторождений**

№ образца	Месторождение	Минерал	Характеристика образца	$\delta S^{34}$ , ‰	$S^{32}/S^{34}$
<i>Сульфатная сера</i>					
2507	Рудник 1	Апатит	В ассоциации с кальцитом, флогопитом, диопсидом из флогопитовой жилы	+23,1	21,72
2508	Рудник 3	»	То же	+24,5	21,69
1858*	—	»	—	+26,3	21,65
2513	Рудник 1	Скаполит	Агрегат кальцита, флогопита, диопсида и скаполита из флогопит-диопсидовой породы	+27,8	21,62
2512	Стрелка	»	Скаполит-флогопит-диопсидовая порода	+13,8	21,92
2510	Рудник 8	»	В ассоциации с кальцитом	+27,5	21,63
2515	То же	»	В ассоциации с кальцитом и диопсидом из кальцифира	+13,0	21,93
1739*	—	»	—	+21,6	21,75
1856*	—	»	—	+19,5	21,79
1332*	—	Главколит	—	+21,2	21,69
2706	Рудник 1	Кальцит	В ассоциации с апатитом (обр. 2507), флогопитом и диопсидом из флогопитовой жилы	+26,4	21,65
2589	Рудник 3	»	То же (см. обр. 2508 — апатит)	+26,1	21,65
2584	Рудник 8	»	В ассоциации со скаполитом (см. обр. 2510 — скаполит)	+23,8	21,70
2700	То же	»	В ассоциации с диопсидом и скаполитом (см. обр. 2515 — скаполит)	+24,0	21,70
1730*	—	Барит	—	+24,6	21,69
2587	Левый борт долины р. Слюдянки	Кальцифир	Прослой в толще мраморов в 2 км южнее рудника 3	+22,3	21,74
2701	То же	То же	То же, в 0,5 км севернее рудника 3	+31,5	21,54
<i>Сульфидная сера</i>					
2547	Рудник 3	H <sub>2</sub> S	Из гигантокристаллического кальцита	+9,4	22,01
1731*	—	Пирротин	—	+25,0	21,68

\* Данные опубликованы (Чухров и др., 1968).

ваются в прослоях розовых карбонатных пород. Очень часто сульфат содержится также в скаполитах. Изотопный состав сульфатной серы минеральных образований флогопитовых месторождений Слюдянки довольно однороден и близок к составу серы океанической воды (табл. 1).

Близость изотопного состава серы в различных метасоматических минералах Слюдянки свидетельствует об едином источнике серы, а утяжеление ее в среднем на 24‰ говорит

о первично-осадочной происхождении сульфатов. Наиболее вероятным источником их следует считать толщи метаморфизованных хемогенных осадков, от которых сейчас сохранились только карбонатные породы (преимущественно доломиты), широко развитые в районе. Детальное послонное опробование нескольких разрезов карбонатных пород позволило выявить горизонты, содержащие повышенные количества сульфатной серы. В одном из двух изученных образцов карбонатной породы (2587) изотопный состав серы оказался равным 22,3‰. Это значение почти в точности соответствует составу серы океанического сульфата. В ходе частичного восстановления осадочных сульфатов на стадии эпигенетических преобразований пород происходит утяжеление изотопного состава серы оставшегося сульфата. Примером такого утяжеления может служить другой образец (2701) сульфатной серы из карбонатного горизонта: 31,5‰. За исключением двух скаполитов, все изученные образцы метасоматических минералов Слюдянки имели изотопный состав серы, не выходящий за эти пределы.

Приведенный материал лишней раз подтверждает предположение, что толща мраморизованных известняков и доломитов содержала в своем разрезе сульфаты с нормальным для морских осадков изотопным составом серы. Следы этих сульфатов обнаруживаются сейчас как в составе некоторых горизонтов мраморов, так и в составе контактово-метасоматических минералов. Можно предполагать, что и хлор, участвующий в процессе метасоматоза, заимствован из некогда соленосных отложений района. Тогда можно объяснить относительно легкий изотопный состав серы в двух образцах скаполита (13‰). Известна закономерность: в ходе осолонения бассейна и смены соленосных фаций изотопный состав облегчается за счет постепенного преобладания легкой «материковой» серы над тяжелой морской. Поэтому сульфатная сера в толще каменной соли может отличаться меньшим обогащением тяжелым изотопом  $S^{34}$  по сравнению с серой ангидритов.

Сравнительно однородный изотопный состав сульфатной серы в минералах Слюдянки свидетельствует о том, что только небольшая часть исходного осадочного сульфата подверглась восстановлению на стадии эпигенеза осадков и это не нарушило существенно исходного состава сульфатной серы. Действительно, метаморфические и метасоматические породы Слюдянки очень бедны сульфидной серой — пиритом.

Несколько иная картина наблюдается на Мало-Быстринском месторождении лазурита. Здесь зараженность пород серой проявлена значительно сильнее. Особенно четкое отличие от района Слюдянки заключается в обилии на Мало-

Быстринском месторождении сульфидной серы. Прежде всего сульфидный ион наряду с сульфатным входит в молекулу самого лазурита. Кроме того, карбонатные породы на месторождении содержат обильные включения сероводорода, который легко распознается по резкому запаху при раскалывании образцов («вонючие» доломиты). В некоторых случаях породы оказываются настолько сильно насыщенными сероводородом, что над отвалами стоит запах, который можно почувствовать на большом расстоянии. Помимо сероводорода, во вмещающих карбонатных отложениях содержится большое количество тонкорассеянного пирита.

На Мало-Быстринском месторождении нетрудно подметить еще одну чрезвычайно любопытную закономерность. Четко послойно выдерживающиеся горизонты максимальной пиритизации доломитов часто обогащены и графитом. При этом, если в обычных светлых доломитовых мраморах, лишенных графита, содержится большое количество сульфата, то в темных графитизированных и пиритизированных доломитах либо очень немного сульфата, либо он вообще отсутствует. Послойный характер распределения графита и различных форм серы указывает на связь этого явления с процессами, скорее всего, предшествующими общему метаморфизму осадочной толщи. По-видимому, восстановление сульфатов, заключенных первоначально в толще доломитов, происходило в горизонтах подземных вод на стадии эпигенеза осадочных пород за счет органического вещества, которое при последующем метаморфизме было графитизировано.

Не меньший интерес представляет, наконец, и факт широкого распространения в породах Мало-Быстринского месторождения самородной серы. Очень часто самородная сера встречается в кавернах, пустотках и трещинках, и тогда ее появление следует, по-видимому, объяснить результатом приповерхностного окисления обильного здесь сероводорода. Однако большое количество элементарной серы на месторождении встречается в виде тонкораспыленной послойной вкрапленности в мраморах, и ее образование трудно связать с процессами современного окисления. Сера в породах, вероятно, образовалась в дометаморфическую стадию (например, при эпигенезе). Не исключена также возможность, что сера образовалась на одной из стадий жизни породы за счет реакции  $SO_4^{2-} + 3H_2S = 4S^0 + 2H_2O + 2OH^-$  (Feely, Kulp, 1957). Во всяком случае послойный характер выделений элементарной серы и обычно наблюдаемая сопряженность ее с послойной графитизацией доломита свидетельствуют об ее образовании в связи с процессами, свойственными отдельным горизонтам или пластам.

Изотопный состав различных форм серы из образцов с

## Изотопный состав серы минеральных образований Мало-Быстринского месторождения лазурита

№ образца	Минерал	Характеристика образца	$\delta S^{34}$ , ‰	$S^{32}/S^{34}$
<i>Сульфатная сера</i>				
1017 *	Лазурит	—	+18,6	21,19
1927 *	»	—	+50,6	21,15
1849 *	Карбонат	В ассоциации с лазуритом обр. 1927	+44,9	21,27
2583	Мрамор	Прослой в карбонатной толще	+42,3	21,32
<i>Сульфидная сера</i>				
2506	H <sub>2</sub> S	Лазуритовая порода	+15,5	21,88
1017 *	H <sub>2</sub> S	Лазурит	+23,7	21,70
1927 *	H <sub>2</sub> S	»	+24,0	21,70
2574	H <sub>2</sub> S	Прослой мрамора в карбонатной толще	+33,4	21,50
2544	H <sub>2</sub> S	То же	+34,7	21,47
2544	H <sub>2</sub> S	Из прослоя мрамора (обр. 2583)	+36,6	21,43
2579	H <sub>2</sub> S	Тонкослойный мрамор. Прослой белого мрамора (1-я зона) с тонкораспыленной самородной серой и пиритом	+28,9	21,60
2578	H <sub>2</sub> S	Тот же образец. Прослой светло-серого мрамора (2-я зона) с пиритом	+16,8	21,85
2580	H <sub>2</sub> S	Тот же образец. Прослой темно-серого мрамора (3-я зона) с графитом и пиритом	+19,0	21,81
2581	H <sub>2</sub> S	Тонкослойный мрамор с пиритом и послойным распределением тонкораспыленной самородной серы	+18,1	21,82
2575	Пирит	То же (обр. 2581)	+32,4	21,52
2548	»	Слоистый мрамор (обр. 2579, 1-я зона)	+36,0	21,45
2576	»	То же (обр. 2578, 2-я зона)	+31,1	21,49
1017 *	»	Включения в лазурите	+37,3	21,42
1915 *	»	В ассоциации с карбонатом (обр. 1849) и лазуритом (обр. 1927)	+35,1	21,47
<i>Самородная сера</i>				
1732 *	Сера	Выделения в кавернах в лазуритовой породе	+33,6	21,50
2511	»	То же	+30,5	21,56
2509	»	»	+35,0	21,47
2543	»	Слоистый мрамор (обр. 2579, 1-я зона)	+34,2	21,48

\* Данные опубликованы (Чухров и др., 1968).

Мало-Быстринского месторождения приведен в табл. 2. Здесь также обнаруживается много неожиданностей. Прежде всего обращает на себя внимание чрезвычайно высокое обогащение сульфатной серы тяжелым изотопом S<sup>34</sup>, достигающее до 50‰. Столь резкое утяжеление сульфатной серы можно объяснить относительно низкотемпературным восстановлением сульфатов в условиях их ограниченного запаса. До сих пор такое утяжеление было известно только для суль-

фатной серы в зонах разгрузки нефтяных вод (например, в кепроках соляных куполов). Если бы восстановление сульфатов происходило в условиях высокотемпературного регионального метаморфизма пород, вряд ли можно было бы ожидать существенный изотопный эффект реакции и образование столь тяжелых сульфатов.

Изотопный состав сульфидной серы также отличается очень большим утяжелением, но сера сульфидов всегда на 15—25% легче серы сосуществующих с ними сульфатов. Это различие проще всего объяснить изотопным эффектом, сопровождающим низкотемпературное, в частности биогенное, восстановление сульфатов.

Самородная сера тоже сильно обогащена тяжелым изотопом  $S^{34}$ . Характерно, что сера из пустот и трещин имеет тот же изотопный состав, что и сера, тонкораспыленная в минеральных зернах карбонатных пород. Средние значения  $\delta S^{34}$  для сульфатной, элементарной и сероводородной серы соответственно равны: +46, +33 и +22%. Если считать, что они отражают действительную закономерность в распределении изотопов серы Мало-Быстринского лазуритового месторождения, то можно говорить о том, что самородная сера образовалась при взаимодействии сульфата и сероводорода, а не в результате окисления сульфидной серы в приповерхностных условиях.

Очень важно отметить также, что изотопный состав сульфатной и сульфидной серы в самом лазурите соответствует составу сульфатной и сульфидной серы вмещающих карбонатных пород. Это однозначно указывает на общность происхождения серы, на единый ее источник и во вмещающих породах и в зонах контактового метасоматоза.

Таким образом, данные по изотопному составу серы, так же как и общегеологические наблюдения, приводят к убеждению, что обстановка существенного осернения пород была подготовлена в зоне теперешнего Мало-Быстринского лазуритового месторождения еще на стадии эпигенетических преобразований осадочных пород до момента их метаморфизма и метасоматических изменений. Впоследствии при метаморфизме и метасоматических процессах в возникающих минералах фиксировалась сера исходных осадочных пород с унаследованным изотопным составом и соотношением ее различных форм. В дальнейшем изотопный состав сульфатной и сульфидной серы сохранялся, по-видимому, без существенных изменений. Количественные же соотношения сульфатов и сероводорода могли изменяться за счет их взаимодействия с образованием элементарной серы.

Нетрудно представить, какие чрезвычайно специфические геологические условия требовались для возникновения и

сохранения в течение более чем 2 млрд. лет противоположных по валентности соединений серы. Прежде всего следует предположить, что эта толща древнейших пород Земли была первично соленосна и содержала пропластки гипсов или ангидритов. Затем, вероятнее всего, на стадии эпигенеза в условиях пластовой циркуляции подземных вод происходило активное восстановление сульфатов до сероводорода. Для такого восстановления требуется большое количество органического вещества, и необходимо предположить его накопление. Судя по обилию графита в карбонатных породах, такое накопление органического вещества действительно существовало. Не исключено, что то древнее органическое вещество по миграционным способностям напоминало нефти. Образовавшийся при восстановлении сульфатов сероводород должен был сохраняться в виде реакционноспособного газа в неизменном виде и не уходить из пород при их постепенном погружении и перекристаллизации карбонатов. Это можно представить себе, только предположив наличие каких-то прочных газонепроницаемых экранов. Не исключено, что ими явились галогенные отложения, которые в первые моменты перекристаллизации пород сохраняли подземную газовую атмосферу высокого давления. В результате часть газов оказалась запечатанной в газовых ловушках и пузырьках в минералах карбонатных пород. Именно в такой высокосероводородной атмосфере и происходило формирование лазуритовых месторождений.

К подобным выводам приводит также изучение изотопного состава серы Ляджвардаринского месторождения лазурита, хотя распределение изотопов серы в памирских образцах имеет свою специфическую особенность. Как видно из данных табл. 3, сульфатная сера здесь имеет очень выдержанный изотопный состав (около  $+16\%$ ). Такой состав свойствен многим горизонтам сульфатных пород послепротерозойских эвапоритов. Полное совпадение изотопного состава сульфатной серы в метасоматических минералах и в мраморах метаморфической толщи позволяет уверенно говорить о едином источнике в них серы. Как и в предыдущих случаях, наиболее вероятным кажется предположение, что при образовании метасоматитов сульфатная сера заимствовалась из толщи карбонатных, преимущественно доломитовых и некогда соленосных отложений района.

Роль сульфатов в разрезе была, по-видимому, достаточно велика, и их частичное восстановление в ходе эпигенетических преобразований осадков не привело к заметному смещению изотопного состава сульфатной серы. Соответственно сера  $H_2S$  в четырех проанализированных образцах лазурита имела близкий изотопный состав: от  $-5,3$  до  $-9,0\%$ .

## Изотопный состав серы минеральных образований лазуритовых месторождений Южного Памира

№ образца	Месторождение	Минерал	Характеристика образца	$\delta S^{34}$ , ‰	$S^{32}/S^{34}$
<i>Сульфатная сера</i>					
2528	Ляджвардаринское	Лазурит	В ассоциации с флогопитом, диопсидом, кальцитом, цеолитом	+15,3	21,89
2524	То же	»	В ассоциации с кальцитом и диопсидом	+16,2	21,87
2521	» »	»	В ассоциации с диопсидом и цеолитом	+16,0	21,87
2523	» »	»	В ассоциации с диопсидом и кальцитом	+15,3	21,89
2522	» »	»	В ассоциации с диопсидом, кальцитом, пиритом, цеолитом	+19,0	21,81
2529	» »	»	В ассоциации с диопсидом, флогопитом, кальцитом и пиритом	+16,4	21,86
2607	Сары-Санг (Афганистан)	»	В ассоциации с диопсидом и пиритом	+24,7	21,68
2533	Ляджвардаринское	Мрамор	Из зоны контакта с лазуритовой породой	+16,7	21,85
<i>Сульфидная сера</i>					
2524	То же	H <sub>2</sub> S	Лазуритовая порода	-6,6	22,37
2521	» »	H <sub>2</sub> S	То же	-5,3	22,34
2523	» »	H <sub>2</sub> S	» »	-9,0	22,42
2522	» »	H <sub>2</sub> S	» »	-5,3	22,34
2607	Сары-Санг (Афганистан)	H <sub>2</sub> S	» »	+2,6	22,16
2537	Ляджвардаринское	Пирит с пирротином	Включения в флогопит-диопсидовом агрегате	+9,4	22,01
2522	То же	Пирит	Включения в лазуритовой породе	+16,6	21,86
2607	Сары-Санг (Афганистан)	»	То же	+9,6	22,01

В результате различие в изотопном составе сульфатной и сульфидной серы составляет примерно 20—24‰ и соответствует нормальному разделению изотопов серы или низкотемпературному восстановлению сульфатов. Таким образом, сероводород, участвующий в метасоматических реакциях, содержится в метаосадочных породах и был захвачен вместе с сульфатом при образовании лазурита. То же самое относится, по-видимому, и к случаю формирования афганского лазуритового месторождения Сары-Санг, о чем можно судить по результатам изучения одного образца (см. табл. 3).

Неожиданным является различие в изотопном составе сероводородной и пиритной серы в памирских лазуритах. Как видно из данных табл. 3, пиритная сера в лазурите значительно обогащена тяжелым изотопом S<sup>34</sup> по сравнению с се-

рой  $H_2S$ . Подобная тенденция была видна также на Мало-Быстринском месторождении лазурита (см. табл. 2). Это различие не может быть вызвано условиями кристаллизации сульфидов. Приходится предполагать, что сероводородная и пиритная сера образовалась в лазурите в различное время. К сожалению, имеющийся материал не позволяет детализировать этот вывод.

### Заключение

Формирование лазуритовых месторождений происходит в результате контактово-реакционного взаимодействия древних магнезиально-карбонатных и алюмосиликатных пород в среде высокотемпературных послемагматических растворов.

Первично-осадочное происхождение серы, участвующей в метасоматических процессах, следует из полученных результатов изотопных измерений. Первоисточником серы явились осадочные сульфаты, которые содержались, вероятно, в разрезе карбонатных отложений. Другие формы серы, связанные в сероводороде, пирите или самородной сере, как видно из приведенных данных, образовались за счет восстановления сульфатов. Результаты изотопных определений позволяют предполагать также, что это восстановление проходило еще в дометаморфическую стадию формирования пород, хотя какое-то количество сульфидной серы могло возникать и в ходе метаморфизма пород за счет abiогенного восстановления сульфатов.

Вхождение в состав лазурита сульфидной серы указывает на ее активное участие в ходе метасоматоза. Можно полагать, что необходимым условием образования лазурита является высокая концентрация сероводорода в растворах, которые участвовали в метасоматическом процессе. Одной из главных причин малочисленности лазуритовых месторождений является то, что к достаточно редко сочетающимся условиям, необходимым для образования контактово-реакционных месторождений флогопита, добавляется дополнительное требование сероводородной обстановки, которое в условиях формирования глубокометаморфизованных пород докембрия осуществляется, по-видимому, чрезвычайно редко. Авторы полагают, что повышенные содержания сульфатной серы в толщах карбонатных пород и особенно наличие «воноющих» (сероводородсодержащих) доломитов в соответствующей геологической обстановке могут служить в совокупности важным поисковым признаком лазуритовых месторождений.

- Виноградов В. И.* Распределение изотопов серы в минералах рудных месторождений.— В кн. «Изотопы серы и вопросы рудообразования». Изд-во «Наука», 1967.
- Воскобойникова Н. К.* К минералогии Слюдянского месторождения лазурита.— Записки Всер. мин. об-ва, 1938, ч. 67, № 4.
- Гриненко Л. Н., Гриненко В. А.* Закономерности распределения изотопов серы и их использование в геохимических исследованиях.— Геохимия, 1967, № 5.
- Гриненко Л. Н., Гриненко В. А.* Изотопный состав серы в связи с проблемами генезиса рудных месторождений.— Докл. сов. геол. на XXIII сессии Междунар. геол. конгр. Проблемы геохимии и космохимии. Изд-во «Наука», 1968.
- Ескин А. Е., Одинцов М. М., Беличенко В. Г.* Древние метаморфические комплексы Прибайкалья.— Геол. и геофиз., 1968, № 7.
- Клунишкова С. И., Попов А. И.* Метаморфические толщи юго-западного Памира.— Труды Тадж.-Памирск. экспед., 1936, вып. 69.
- Коржинский Д. С.* Закономерности ассоциации минералов в породах архея Восточной Сибири.— Труды ИГН АН СССР, 1945, вып. 61.
- Коржинский Д. С.* Биметасоматические флогопитовые и лазуритовые месторождения архея Прибайкалья.— Труды ИГН АН СССР, 1947, вып. 29.
- Коржинский Д. С.* Очерк метасоматических процессов.— В кн. «Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождениях». Изд-во АН СССР, 1955.
- Полякова Е. Д.* Лазуриты Южного Прибайкалья.— Труды Всес. геол.-разв. объединения, 1932, вып. 244.
- Роненсон Б. М.* Некоторые геологические предпосылки для корреляции разрезов в толщах кристаллических сланцев.— Бюлл. Моск. об-ва испыт. природы, отд. геологии, 1961, 36, вып. 1.
- Смирнов С. С.* Материалы к геологии и минералогии Южного Прибайкалья.— Материалы по общей и прикл. геол., 1928, вып. 83.
- Сулоев А. И.* Петрология кристаллического комплекса Слюдянского флогопитового района.— Труды ВИМС, 1939, вып. 150.
- Тод Г., Монстер Д.* Распространенность изотопов серы в эвапоритах и древних океанах.— В сб. «Химия земной коры». Т. 2. Изд-во «Наука», 1964.
- Ферсман А. Е.* Драгоценные и цветные камни России, т. 1. Пг, РАН, 1922.
- Хорева Б. Я.* Парагенетический анализ минеральных ассоциаций одного лазуритового месторождения.— Материалы ВСЕГЕИ. Петрология и минералогия, 1955, вып. 4.
- Чухров Ф. В., Виноградов В. И., Ермилова Л. П.* К вопросу об изотопном фракционировании серы в протерозое.— Изв. АН СССР, сер. геол., 1968, № 11.
- Юдин Г. Л., Хабаков А. В., Лукницкий П. Н.* Месторождение ляпис-лазури на Памире.— Труды Памирск. экспед., 1930 г., 1932, вып. 2 (12).
- Feely H. W., Kulp G. L.* Origin of Gulf Coast salt-dome sulphur deposits.— Bull. Amer. Ass. Petrol. Geol., 1957, 41, N 8.

# ИЗОТОПНЫЙ АНАЛИЗ СЕРЫ И УГЛЕРОДА ПРИ ПОМОЩИ СПЕКТРОМЕТРИИ ПРОДУКТОВ ЯДЕРНЫХ РЕАКЦИЙ

*Р. М. Осокина*

В настоящее время наиболее точным и распространенным методом изотопного анализа является масс-спектрометрический метод, основанный на пространственном разделении ионов с различным отношением заряда к массе при их движении в электрическом или магнитном поле. Точность этого метода для большинства элементов составляет 0,1—0,3%. В особо прецизионных измерениях получают точность порядка 0,01%.

Кроме того, применяются денситометрический изотопный анализ (по плотности жидкости или газа), рефрактометрический (по измерению показателя преломления), спектральный и другие, основанные на различии тех или иных физических свойств изотопов. Точность этих методов, однако, как правило, существенно ниже масс-спектрометрической.

Различие ядерных свойств одного и того же элемента также может быть использовано для изотопного анализа. При этом существующая в ядерной физике экспериментальная техника позволяет надеяться на получение точности не хуже масс-спектрометрической. К настоящему времени уже созданы или разрабатываются методики изотопного анализа некоторых элементов, основанные на различии свойств продуктов тех или иных ядерных реакций. Так, Р. П. Мещеряковым и Ю. М. Столбовым (1967) в Томском политехническом институте разработана методика изотопного анализа кальция по регистрации наведенных активностей, обусловленных ядерными реакциями на ядрах  $\text{Ca}^{40}$  и  $\text{Ca}^{48}$  под действием дейтронов с энергией 10—20 Мэв. Г. П. Михайловым во Всесоюзном научно-исследовательском институте ядерной геофизики и геохимии (ВНИИЯГГ) разрабатывается  $\gamma$ -активационный метод изотопного анализа кремния и магния. В Институте геологии и геофизики СО АН СССР ведутся работы по созданию методики нейтронно-активационного изотопного анализа ртути. Интересную возможность имеет метод рассеяния тяжелых ионов, предложенный С. А. Карамяном и Я. Шукуровым (1966).

Нами предложен метод определения изотопных отношений, основанный на измерении интенсивности характеристических линий в спектрах ядерных частиц, испускаемых в ядерных реакциях на исследуемых изотопах. Этот метод, по сравнению с активационным, может найти применение для более широкого круга элементов, поскольку здесь не суще-

существует ограничения, связанного с тем, чтобы ядро — продукт реакции — было радиоактивным и к тому же обладало подходящим периодом полураспада. Предлагаемый метод по принципу аналогичен методу рассеяния тяжелых ионов. Однако требования к аппаратурному разрешению энергии здесь существенно ниже. Кроме того, измерения в данном случае не требуют применения столь уникальных ускорителей, как ускорители тяжелых ионов. Проведенное рассмотрение показывает, что для изотопного анализа можно весьма успешно использовать пучки протонов или дейтронов с энергией порядка несколько  $Mэв$ , которые получают на электростатических генераторах Ван-де-Граафа.

### Физические основы метода

Рассмотрим ядерную реакцию типа

$$a + A = b + B^*, \quad (1)$$

графически изображенную на фиг. 1. В ней  $A$  — ядро-мишень с массой  $m_A$ ;  $a$  — падающая частица с массой  $m_a$  и кинетической энергией  $\epsilon_a$ ;  $B^*$  — ядро-продукт с массой  $m_b$  и энергией возбуждения  $E_B^*$ ;  $b$  — испускаемая частица с массой  $m_b$ .

Из законов сохранения энергии и импульса следует (Балдин и др., 1959), что в нерелятивистском случае кинетическая энергия частицы  $b$ , испускаемой в лабораторной системе координат под углом  $\theta_b$  по отношению к направлению падающего пучка, определяется соотношением

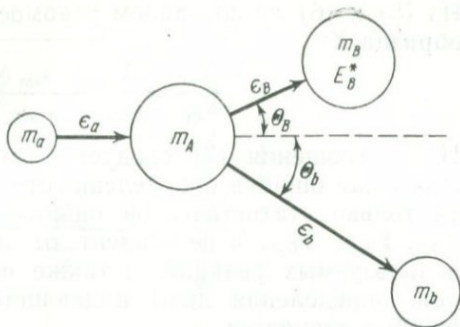
$$\sqrt{\epsilon_b} = \frac{\sqrt{m_a m_b \epsilon_a} \cos \theta_b \pm \sqrt{m_a m_b \epsilon_a \cos^2 \theta_b + M [m_B Q + (m_B - m_a) \epsilon_a]}}{M}, \quad (2)$$

в котором для большинства ядерных процессов перед вторым квадратным корнем следует выбирать знак «плюс» (Балдин и др., 1968);  $M = m_A + m_a$ ;  $Q$  — тепловой эффект ядерной реакции (1); причем  $Q = Q_0 = [(m_A + m_a) - (m_B + m_b)]c^2$ , если ядро-продукт  $B$  образовалось в основном состоянии, и  $Q = Q_0 - E_B^*$ , если оно имеет энергию возбуждения  $E_B^*$ . При  $\theta_b = 90^\circ$  выражение для кинетической энергии  $\epsilon_b$  имеет наиболее простой вид:

$$\epsilon_b = \frac{m_B Q + (m_B - m_a) \epsilon_a}{M} = \frac{m_B Q_0 - m_B E_B^* + (m_B - m_a) \epsilon_a}{M}. \quad (3)$$

Величины  $Q_0$  для ядерных реакций на различных изотопах и спектры возбуждения ядер-продуктов  $E_B^*$  облада-

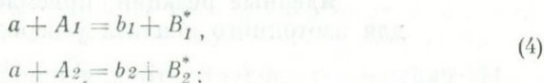
Фиг. 1. Схематическое изображение ядерной реакции типа (1)



ют ярко выраженной индивидуальностью. Следовательно, как видно из соотношений (2) и (3), в случае монохроматического падающего пучка ( $\epsilon_a = \text{const}$ ) спектры частиц  $b$ , испускаемых под определенным углом  $\theta_b$ , обладают характерными для каждого ядерного процесса линиями в той области энергии  $\epsilon_b$ , которая соответствует дискретному спектру возбуждения ядра — продукта  $B^*$ . Именно этим обстоятельством можно с успехом воспользоваться для измерения изотопных отношений.

Рассмотрим методику таких измерений.

Допустим, что исследуемый образец  $X$  содержит  $N_{1x}$  ядер изотопа  $A_1$  и  $N_{2x}$  ядер изотопа  $A_2$ , а эталонный образец соответственно  $N_{1эм}$  и  $N_{2эм}$  ядер этих изотопов. Допустим далее, что при облучении изотопов  $A_1$  и  $A_2$  монохроматическим пучком частиц  $a$  с энергией  $\epsilon_a$  в спектрах испускаемых частиц возникают характерные линии с энергией  $\epsilon_{b1}$  и  $\epsilon_{b2}$  соответственно от реакций:



причем сечения возбуждения этих линий равны  $\sigma(\epsilon_{a1})$  и  $\sigma(\epsilon_{a2})$ . Очевидно, что наблюдаемое при облучении исследуемого образца  $X$  отношение числа частиц  $b_1$  к числу частиц  $b_2$  равно

$$\frac{Y_{b1x}}{Y_{b2x}} = \frac{N_{1x} \sigma(\epsilon_{b1}) \epsilon(\epsilon_{b1})}{N_{2x} \sigma(\epsilon_{b2}) \epsilon(\epsilon_{b2})}, \quad (5)$$

где  $\epsilon(\epsilon_{b1})$  и  $\epsilon(\epsilon_{b2})$  — эффективность регистрации частиц  $b_1$  и  $b_2$ , включающая в общем случае геометрический фактор, эффективность детектора, поправку на поглощение частиц в образце и т. п.

Аналогично для эталонного образца получим

$$\frac{Y_{b1эм}}{Y_{b2эм}} = \frac{N_{1эм} \sigma(\epsilon_{b1}) \epsilon(\epsilon_{b1})}{N_{2эм} \sigma(\epsilon_{b2}) \epsilon(\epsilon_{b2})}. \quad (6)$$

Из (5) и (6) легко найдем искомое изотопное отношение для образца X:

$$\frac{N_{1x}}{N_{2x}} = \frac{Y_{b1x} Y_{b2am} N_{1am}}{Y_{b2x} Y_{b1am} N_{2am}} \quad (7)$$

Из соотношения (7) следует, что среднеквадратичная относительная ошибка определения отношения  $N_{1x}/N_{2x}$  определяется только статистической ошибкой измерения величин  $Y_{b1x}$ ,  $Y_{b2x}$ ,  $Y_{b1am}$ ,  $Y_{b2am}$  и не зависит от неточности знания сечений используемых реакций, а также неточностей навесок образцов, определения дозы падающего излучения и т. д. Эта ошибка равняется

$$\delta \left( \frac{N_{1x}}{N_{2x}} \right) = \sqrt{(\delta Y_{b1x})^2 + (\delta Y_{b2x})^2 + (\delta Y_{b1am})^2 + (\delta Y_{b2am})^2} \leq \quad (8)$$

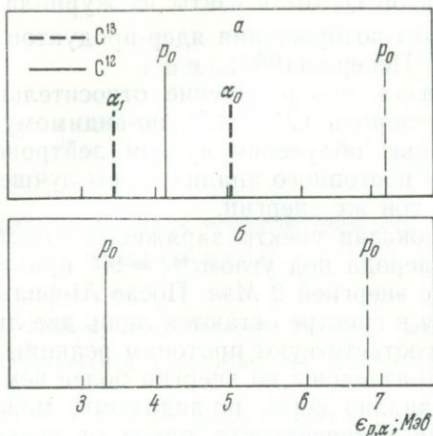
$$\leq 2 \max(\delta Y) = \frac{2}{\sqrt{Y_{\min}}}$$

где  $Y_{\min}$  — число частиц, наблюдаемое для минимального по интенсивности пика.

Для определения изотопных отношений с точностью 0,2% необходимо, как это видно из (8), набрать статистику  $Y_{\min} = 10^6$  частиц. Накопление такого числа частиц вполне реально, и точность определяется лишь временем измерения. Однако для того, чтобы это время не было слишком большим, желательно выбирать ядерные реакции, идущие с достаточно большой вероятностью, и использовать интенсивные источники падающего излучения.

### Ядерные реакции, приемлемые для изотопного анализа углерода и серы

Из сказанного следует, что для измерения изотопных отношений путем спектрометрии ядерных частиц необходимо, чтобы спектры для исследуемых изотопов были дискретными и не перекрывались один другим. Это условие не накладывает особых ограничений, поскольку в принципе для любой реакции существует область дискретного спектра ядра-продукта и, по-видимому, для любого элемента можно подобрать такие ядерные процессы, для которых спектры частиц от разных изотопов одного и того же элемента, по крайней мере в некоторой области энергии, достаточно хорошо отличаются один от другого. Необходимо также использовать источники излучения, обладающие большой интенсивностью и высокой степенью монохроматичности. Последнему условию хорошо удовлетворяют электростатические генераторы Ван-де-Граафа, на которых разброс энергии пучков протонов и

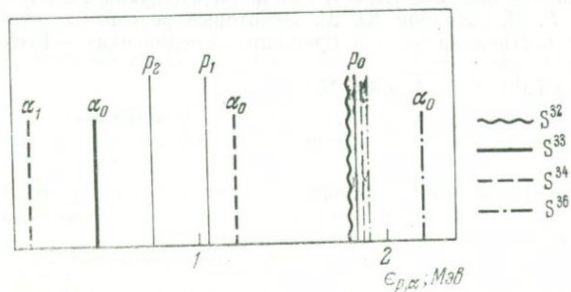


Фиг. 2. Положение пиков в спектрах заряженных частиц, испускаемых под углом  $\theta_b = 90^\circ$  изотопами углерода под действием дейтронов с энергией 2 Мэв (а), после фильтрации алюминиевым фильтром толщиной 50 мк (б)

Тонкими высокими линиями обозначены протоны; жирными и более короткими —  $\alpha$ -частицы; индекс 0 соответствует основному состоянию ядра — продукта, 1 — первому возбужденному и т. д.

дейтронов составляет не более нескольких десятков Кэв, а интенсивности — нескольких десятков микроампер тока или  $10^{13}$ — $10^{14}$  частиц в секунду.

В связи с этим нами был проведен расчет спектров частиц, испускаемых в ядерных реакциях под действием протонов и дейтронов с энергией несколько Мэв. Рассматривались заряженные продукты реакций, спектры которых с высокой степенью точности измеряются с помощью полупроводниковых детекторов. Расчеты были проведены для широкого класса ядер от Li до Ca. Необходимые для расчетов значения



Фиг. 3. Положение пиков в спектрах заряженных частиц, испускаемых под углом  $\theta_b = 90^\circ$  изотопами серы под действием протонов с энергией 2 Мэв

Условные обозначения см. на фиг. 2

тепловых эффектов  $Q_0$  были взяты из журнала Nuclear Data (1966), а спектры возбуждения ядер-продуктов  $E_B^*$  — в книге Джеллепова и Пекера (1966).

Анализ показал, что измерение относительного содержания изотопов углерода  $C^{12}$  и  $C^{13}$ , по-видимому, удобно проводить с помощью облучения пучком дейтронов с энергией  $1 \div 3$  Мэв, а для изотопного анализа серы лучше использовать пучок протонов той же энергии.

На фиг. 2 показан спектр заряженных частиц, испускаемых ядрами углерода под углом  $\theta_b = 90^\circ$  при облучении пучком дейтронов с энергией 2 Мэв. После Al-фильтра толщиной порядка 0,05 мм в спектре остаются лишь две линии (см. фиг. 2, б), которые соответствуют протонам реакции ( $d_{p0}$ ) на  $C^{13}$  и  $C^{12}$ . Эти линии разделены по энергии более чем на 3 Мэв.

Изотопный анализ серы, по-видимому, можно проводить путем сравнения интенсивности пиков от реакции ( $Pa_0$ ) на изотопах  $S^{34}$  и  $S^{36}$  и пиков неупругого рассеяния протонов ( $PP_1$ ) и ( $PP_2$ ) на изотопе  $S^{33}$  (фиг. 3) с интенсивностью суммарного пика упругого рассеяния протонов ( $PP_0$ ). Последний характеризует полное число ядер серы.

В заключение автор считает приятным долгом выразить глубокую признательность С. М. Васильевой, составившей программу для расчетов спектров на ЭВМ, а также Г. Н. Клейменовой и Н. П. Богдановичу за помощь в анализе полученных спектров.

## ЛИТЕРАТУРА

- Балдин А. М., Гольданский В. И., Розенталь И. Л. Кинематика ядерных реакций. Физматгиз, 1959.
- Балдин А. М., Гольданский В. И., Розенталь И. Л. То же. Атомиздат, 1968.
- Джеллепов Б. С., Пекер Л. К. Схемы распада радиоактивных ядер  $A < 100$ . Изд-во «Наука», 1966.
- Карамян С. А., Шукуров Я. Химический анализ методом рассеяния тяжелых ионов на большие углы. Атомная энергия, 1966, 20, вып. 1.
- Мещеряков Р. П., Столбов Ю. М. Некоторые результаты измерения изотопного состава кальция в природных соединениях.— Геохимия, 1967, № 10.
- Nuclear Data Tabl., Sect. A, 1966, № 2.

# СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие . . . . .	5
<b>Процессы серообразования и типы месторождений серы . . . . .</b>	<b>9</b>
<i>Щербина В. В.</i> Геохимия сульфидной серы	9
<i>Иванов М. В.</i> Биогеохимия серы	16
<i>Виноградов В. И.</i> Некоторые особенности геохимии изотопов серы	28
<i>Соколов А. С.</i> Генетическая классификация месторождений самородной серы	40
<i>Стацук М. Ф.</i> Перенос и переотложение серы в пределах серных месторождений	55
<i>Юшкин Н. П.</i> Минералогические проблемы парагенезиса самородной серы	65
<i>Сребродольский Б. И.</i> Минеральные ассоциации серных руд	82
<i>Лазарев И. С.</i> О процессах метасоматического серообразования в экзогенных условиях	97
<i>Степаненко О. Т.</i> О некоторых методах изучения распределения самородной серы в залежах	106
<b>Экзогенные месторождения самородной серы</b>	<b>111</b>
<i>Сребродольский Б. И.</i> О новых проявлениях самородной серы на Украине	111
<i>Писарчик Я. К., Русецкая Г. А.</i> О генезисе серных месторождений Прикарпатья	120
<i>Кропачева С. К.</i> Барит в серных месторождениях Керченского полуострова	131
<i>Ветров Ю. И., Строев В. М.</i> Серопроявления Днепровско-Донецкой впадины и некоторые особенности геохимии кепроков	134
<i>Сребродольский Б. И., Магомедов К. К.</i> Самородная сера в Дагестане	139
<i>Отрешко А. И.</i> Условия локализации серных руд Поволжья и Предуралья	151
<i>Вдовиченко Г. М., Лазарев И. С.</i> Окислительно-восстановительные условия в четвертичных породах и изотопный состав серы на Гаурдакском месторождении	157
<i>Беленицкая Г. А.</i> О метасоматической природе современных процессов серообразования на Гаурдакском серном месторождении	168
<b>Вулканогенные месторождения самородной серы</b>	
<i>Лейн А. Ю.</i> Геохимия и минералогия месторождений самородной серы	175
<i>Знаменский В. С.</i> Вулканогенные серные руды Курильских островов	185

<i>Аверьянов И. П.</i> К вопросу о промышленной значимости кратерно-озерных и метасоматических отложений вулканической серы на Курильских островах	213
<i>Зеленухин Л. П.</i> О некоторых процессах и явлениях, наблюдающихся на вулканогенных серных месторождениях о-ва Итуруп . . .	220
<i>Петров В. П., Знаменский В. С.</i> Новые материалы о месторождениях серы в Трусовском ущелье	223
<b>Использование изотопных данных серы и углерода при исследовании серных месторождений</b>	227
<i>Гриненко В. А.</i> Использование изотопных данных по сере и углероду для определения генезиса месторождений самородной серы	227
<i>Мамчур Г. П.</i> Особенности распространения изотопов углерода в карбонатах экзогенных серных месторождений и возможность их использования для практических целей	240
<i>Саксеев Г. Т.</i> Значение изотопов углерода в карбонатах для поисков серы в Предкарпатье	252
<i>Виноградов В. И., Знаменский В. С.</i> Изотопный состав и генезис серы месторождения Новое	259
<i>Виноградов В. И., Лицарев М. А.</i> Изотопный состав серы и некоторые особенности образования лазурита	267
<i>Осокина Р. М.</i> Изотопный анализ серы и углерода при помощи спектрометрии продуктов ядерных реакций	283

УДК 553.661.2:550.4

**Геохимия сульфидной серы.** Щербина В. В. Геохимия и минералогия серы. Изд-во «Наука», 1971.

Рассмотрены для характеристики распределения серы между различными соединениями, ее поведение в земной коре и количество. Сульфатные соединения серы в глубинной зоне Земли неустойчивы и имеют тенденцию к переходу в сульфиды. В более высоких горизонтах устойчива сульфатная сера. Из общего количества серы земной коры на долю самородной приходится ничтожная часть. Вводится понятие о нормальной сульфидности, повышенной и пониженной. Исследована зависимость парагенезисов сульфидных и окисных соединений железа в зависимости от температуры, давления, концентраций ионов и окислительно-восстановительных свойств среды. Используя ряд элементов, расположенных по признаку «сродства» к сере, исследуются парагенезисы сульфидов. Сера мигрирует из глубин Земли к поверхности не только в виде сероводорода и гидросульфидов, но и в виде легкорастворимых комплексных соединений. Табл. 1. Библ. 16 назв. Илл. 1.

УДК 546.22.:550.4

**Биогеохимия серы.** Иванов М. В. Геохимия и минералогия серы. Изд-во «Наука», 1971.

Бактерии, участвующие в круговороте серы, подразделяются на три основные группы: сульфатредуцирующие, сероводородокисляющие и серуокисляющие. С деятельностью этих групп бактерий связаны три процесса, иногда тесно совмещенные во времени и пространстве. Продуктивная деятельность бактерий исследована в препаратах с мечеными атомами, на основании чего делается вывод о возможности образования значительных скоплений самородной серы в современных водоемах и подземных водах микробиологическим путем. Подробно исследована деятельность бактерий в толщах илов современных водоемов, а также различные вариации смены окислительно-восстановительной обстановки и зависимость от указанных факторов деятельности различных групп бактерий в круговороте серы. Табл. 5. Библ. 27 назв.

УДК 546.22.02

**Некоторые особенности геохимии изотопов серы.** Виноградов В. И. Геохимия и минералогия серы. Изд-во «Наука», 1971.

Рассмотрено поведение изотопов серы в процессах осадконакопления, диagenеза, эпигенеза, метаморфизма и вулканизма и выявлены основные закономерности их распределения между различными соединениями серы. По вариациям изотопного состава серы с использованием некоторых геолого-гидрогеологических данных делается вывод о том, что кислородная атмосфера, состав океанической воды и биогенный круговорот находились на близких к современным уровням уже примерно 3 млрд. лет назад, а реально наблюдаемые вулканические процессы, в частности процессы, связанные с серообразованием, являются следствием круговорота веществ земной коры. Главным источником серы для вулканогенных серных месторождений является океанический сульфат. Табл. 4. Библ. 18 назв. Илл. 2.

УДК 553.661.2:550.4

**Генетическая классификация месторождений самородной серы.** Соколов А. С. Геохимия и минералогия серы. Изд-во «Наука», 1971.

Предложена генетическая классификация месторождений самородной серы, учитывающая почти все известные объекты. Подразделение месторождений на группы, подгруппы и классы заимствовано в основном из общих классификаций месторождений полезных ископаемых П. М. Татарнинова и В. И. Смирнова. Более дробные подразделения (подклассы, типы и подтипы) разработаны автором с частичным использованием для экзогенных месторождений классификации Н. П. Юшкина, а для эндогенных — классификации Г. М. Власова. Специально рассмотрены замещение и метасоматоз, имеющие место на большинстве крупнейших месторождений. Библ. 64 назв. Илл. 1.

УДК 553.661:546.22

**Перенос и переотложение серы в пределах серных месторождений.** Стащук М. Ф. Геохимия и минералогия серы. Изд-во «Наука», 1971.

Экспериментальным путем исследовано поведение растворов, близко соответствующих природным, из которых выпадают сера и парагенные ей минералы. Переотложение серы на месторождении может реализоваться при эпизодическом возникновении и окислении сероводорода; оно сопровождается одно-

временно карстованием известняков и переотложением кальцита. Переотложенная сера может иметь тонкодисперсное сложение, а также и крупнокристаллическое, что необходимо учитывать в трактовке серообразования. Перенос серы осуществляется в широком диапазоне Eh и pH в виде гидросульфида, а также полисульфидов. Не менее вероятен перенос серы в виде коллоидных растворов, из которых она выпадает в осадок без сопутствующих минералов. Детально рассмотрена термодинамическая диаграмма основных соединений серы. Табл. 1. Библ. 13 назв. Илл. 1.

УДК 553.661.1

**Минералогические проблемы парагенезиса самородной серы.** Юшкин Н. П. Геохимия и минералогия серы. Изд-во «Наука», 1971.

Подчеркивается слабая изученность конституции серы в ее различных модификациях, особенно биогенной серы, являющейся продуктом жизнедеятельности тионовых бактерий. Намечаются существенные различия в структуре серы различных генетических типов месторождений. Мало исследованы минералы вмещающих серу пород, текстурно-структурные особенности серных руд, минералогия зон окисления, количественные отношения ассоциирующих с серой минералов. Несмотря на значительное количество работ по генезису серы отсутствуют обобщения. Намечены три этапа прогнозирования месторождений самородной серы, основанные на комплексе признаков. Каждый последующий этап характеризуется использованием все более конкретных поисковых критериев и признаков, среди которых значительное место уделено минералогическим. Табл. 2. Библ. 25 назв. Илл. 6.

УДК 553.661:549

**Минеральные ассоциации серных руд.** Сребродольский Б. И. Геохимия и минералогия серы. Изд-во «Наука», 1971.

Детально рассмотрены минералы серных руд Прикарпатья, Вольно-Подольского окончания Русской платформы, Днепровско-Донецкой впадины, Крыма, Средней Азии, Среднего Поволжья. По каждому из этих регионов приведены основные характеристики новых минералов. Минералы объединены в группы, соответствующие этапам формирования руд вплоть до их окисления; на разных этапах выделены главные парагенезисы серы. Уделено внимание минерало-геохимическим предпосылкам поисков серы. Важное значение придается минерало-индикатору зоны окисления серных месторождений — базоалюминиту. На основании минерало-геохимических предпосылок перспективными на серу рассматриваются область Тарханского тектонического усложнения (Крым) и Вольно-Подольское окончание Русской платформы. Табл. 6. Библ. 3 назв.

УДК 553.661.068(575)

**О процессах метасоматического серообразования в экзогенных условиях (на примере Гаурдакского месторождения Среднеазиатской сероносной провинции).** Лазарев И. С. Геохимия и минералогия серы. Изд-во «Наука», 1971.

Рассмотрены условия образования Гаурдакского месторождения самородной серы, выделены дорудный и рудный этапы, приведены главные признаки метасоматического замещения гипсоангидритов серно-кальциевой рудой. При серном метасоматозе происходят вынос компонентов в количестве 441,9 атома (в основном водород, кислород, кальций, магний) и привнос вещества в количестве 135,4 атома (главным образом углерод и часть серы). Библ. 19 назв. Илл. 4.

УДК 553.661.1

**О некоторых методах изучения распределения самородной серы в залежах.** Степаненко О. Т. Геохимия и минералогия серы. Изд-во «Наука», 1971.

Для изучения распределения серы в рудах предложен метод модулей, заключающийся в сравнении содержания серы в каждом интервале опробования со средним содержанием серы в рудном теле. Предполагается, что использование этого метода даст новые возможности для генетических построений и поможет в решении ряда практических задач, в частности облегчит установление более точной геометрии рудных тел и выделение естественных блоков. Илл. 2.

УДК 553.661.1(477)

**О новых проявлениях самородной серы на Украине.** Сребродольский Б. И. Геохимия и минералогия серы. Изд-во «Наука», 1971.

Охарактеризованы новые проявления самородной серы в девонских отложениях Днепровско-Донецкой впадины и Вольно-Подольской окраины Русской платформы, а также в миоценовых (чокракских) отложениях Керченско-

го полуострова. Приводятся данные, подтверждающие возможность существования серного оруденения на значительных глубинах, где характерен парагенезис самородной серы с плотными доломитами и каменной солью. На Волюно-Подольской окраине Русской платформы скопления самородной серы могут быть в покрывающих породах верхнего девона (в низах франского яруса) вблизи тектонических нарушений. На Керченском полуострове перспективна на серу полоса субмеридионального направления Чекур-Кояш — Горностаевка, являющаяся, по-видимому, зоной регионального глубинного разлома, и район побережья озера Чокрак. Табл. 3. Библ. 9 назв.

УДК 553.661(477.8)

**О генезисе серных месторождений Прикарпатья.** Писарчик Я. К., Русецкая Г. А. Геохимия и минералогия серы. Изд-во «Наука», 1971.

Подтверждается точка зрения о гипергенном метасоматическом (по сульфатам) образовании месторождений серы Прикарпатья. Особое внимание уделено реликтовым структурам и текстурам исходных сульфатов в серных рудах. Отмечается возможная генетическая связь формирования серных месторождений Прикарпатья с историей развития гидрографической сети региона в континентальный период его развития (конец неогена — четвертичный период). Библ. 25 назв. Илл. 13.

УДК 553.661:546.431

**Барит в серных месторождениях Керченского полуострова.** Кропачева С. К. Геохимия и минералогия серы. Изд-во «Наука», 1971.

Впервые в крымских серопоявлениях обнаружен барит, имеющий разнообразную морфологию, находящийся в основном в ассоциации с кристаллической серой, что дает основание говорить об их совместном перетолжении. Отмечается явление парагенезиса бария и серы в осадочных месторождениях Крыма, так же как и в месторождениях Предкарпатья. Библ. 4 назв.

УДК 553.661:550.4

**Серопоявления Днепровско-Донецкой впадины и некоторые особенности геохимии кепроков.** Ветров Ю. И., Строев В. М. Геохимия и минералогия серы. Изд-во «Наука», 1971.

В Днепровско-Донецкой впадине обнаружены и исследованы многочисленные серопоявления, связанные с соляными куполами. Сера в основном относится к типу выполнения и, кроме кепроков, обнаруживается в самой соляной толще и породах, выполняющих деградационные впадины. Вероятно, сульфат в кепроке большей частью привнесен из глубоких зон земной коры, а не является остаточным продуктом растворения соли. Гидрослюда в кепроках накапливается вследствие растворения верхней части соляных толщ. Днепровско-Донецкая впадина весьма перспективна на самородную серу. Табл. 1. Библ. 1 назв.

УДК 553.661.1(471.6)

**Самородная сера в Дагестане.** Сребродольский Б. И., Магомедов К. К. Геохимия и минералогия серы. Изд-во «Наука», 1971.

Приведена краткая геологическая и минералого-петрографическая характеристика месторождений и проявлений самородной серы в Дагестанской АССР. Они относятся к следующим фациально-генетическим типам: 1) месторождения в сульфатно-карбонатных породах; 2) серопоявления в зоне окисления пиритосодержащих песчаников; 3) серопоявления, связанные с окислением сероводорода на выходах сероводородных струй. Наиболее перспективные на серу залежи находятся в сводовых частях антиклинальных поднятий и на более высоких частях крыльев складок. Важный поисковый признак на серу в Дагестанской АССР — скопления вторичных шпатовых гипсов на поверхностных выходах серных руд. Табл. 3. Библ. 6 назв. Илл. 3.

УДК 553.661:550.4(470.4+470.5)

**Условия локализации серных руд Поволжья и Предуралья.** Отрешко А. И. Геохимия и минералогия серы. Изд-во «Наука», 1971.

Приведены новые данные о серопоявлениях Поволжья и Предуралья. Отмечается высокая перспективность на серу этих районов. Серообразование связано с окислением глубинного сероводорода нефтяных вод в благоприятных для этого породах при условии выхода их на поверхность. Сера образуется в зоне смещения глубинных и поверхностных кислородсодержащих вод. Биогенный сероводород, который обнаружен в водах серных месторождений, практически не участвует в серообразовании и лишь обуславливает сохранность ранее образованной самородной серы. Табл. 1.

**Окислительно-восстановительные условия в четвертичных породах и изотопный состав серы на Гаурдакском месторождении (их поисковое значение).** В до- в и ч е н к о Г. М., Л а з а р е в И. С. Геохимия и минералогия серы. Изд-во «Наука», 1971.

Предлагается новый метод поисков серных месторождений, не выходящих на поверхность, по измерениям окислительно-восстановительного потенциала в неглубоких шурфах, пройденных по профилям. Может себя также оправдать метод поисков по изотопному составу серы серных минералов. Табл. 1. Библ. 7 назв. Илл. 4.

**О метасоматической природе современных процессов серообразования на Гаурдакском серном месторождении.** Б е л е н и ц к а я Г. А. Геохимия и минералогия серы. Изд-во «Наука», 1971.

На основании комплекса гидрогеохимических и микробиологических показателей дается анализ характера современных процессов взаимодействия минералов, вмещающих сульфатных и карбонатно-сульфатных пород и подземных вод и рассматривается возможный механизм их осуществления. Приведен баланс привноса-выноса вещества в процессе такого взаимодействия. Делается сопоставление полученных результатов с результатами литологического изучения пород. Библ. 18 назв. Илл. 2.

**Геохимия и минералогия месторождений самородной серы.** Л е и н А. Ю. Геохимия и минералогия серы. Изд-во «Наука», 1971.

Парагенезис вулканогенной серы резко отличен от парагенезиса экзогенной. Выделяется пять главных типов парагенезиса вулканогенной серы. Рассматривается зональность измененных пород на серных месторождениях Камчатки и Курильских островов (Курильский и Камчатский типы зональности), особенности гидротермально измененных пород, элементы-примеси в самородной сере и сопутствующих минералах. Выдвигается тезис о возможности в разных случаях обогащения исходной магмы окисленными или восстановленными соединениями серы, что и определяет существование двух типов зональности гидротермального изменения пород, вмещающих серные руды. Табл. 6. Библ. 9 назв.

**Вулканогенные серные руды Курильских островов (геология, петрография, условия образования).** З н а м е н с к и й В. С. Геохимия и минералогия серы. Изд-во «Наука», 1971.

На основании анализа геологического строения вулканических хребтов Курильских островов выделяется два периода кальдерообразования. Со средне-четвертичными кальдерами связаны основные серопроявления. Не менее интересны и современные кальдеры, например кальдера вулкана Головинна, в которой возможны большие запасы серы в илах озера Горячего. Серные руды, образованные на поверхности и затем погребенные, изменяются: сера перекристаллизуется, происходит замещение пиритом и алунитом, а первичный опал переходит преимущественно в кварц, иногда в тридимит. Предложены новые классификации типов серных руд и залежей серы. Табл. 3. Библ. 16 назв. Илл. 6.

**К вопросу о промышленной значимости кратерно-озерных и метасоматических отложений вулканической серы на Курильских островах.** А в е р ь я н о в И. П. Геохимия и минералогия серы. Изд-во «Наука», 1971.

Масштабы нижне-среднеплейстоценового вулканизма на Курильских островах резко превышают масштабы верхнего плейстоцена и голоцена. Поэтому основные залежи связаны с древнечетвертичными вулканами. Специально рассматривается образование серных руд с реликтовой структурой эффузивов и туфов и показано, что такие руды образуются при выполнении серой предварительно выщелоченных пород. Указывается значительная перспективность серосодержащих кратерно-озерных отложений. Библ. 5 назв. Илл. 2.

**О некоторых процессах и явлениях, наблюдающихся на вулканогенных серных месторождениях о-ва Итуруп (Курильские острова).** Зелепухин Л. П. Геохимия и минералогия серы. Изд-во «Наука», 1971.

Указывается на возможность расплавления и последующей кристаллизации самородной серы вулканогенных руд при тектонических подвижках, т. е. при локальном разогреве пород в результате трения. Рассмотрена метасоматическая зональность измененных пород на серных месторождениях и распределение элементов-примесей в этой зональности. Библ. 5 назв. Илл. 1.

УДК 553.661.1

**Новые материалы о месторождениях серы в Трусовском ущелье.** Петров В. П., Знаменский В. С. Геохимия и минералогия серы. Изд-во «Наука», 1971.

Сера в Трусовском ущелье обнаружена в местах выходов сухих сероводородных струй, по-видимому, не связанных с выходами серно-щелочных источников. Самородная сера вкрапленная типа выположения локализуется в огипсованных юрских сланцах. Выказывается предположение о вулканогенной природе сероводородных газов. Библ. 3 назв. Илл. 1.

УДК 553.661.1:(546.22.02+546.26.02)

**Использование изотопных данных по сере и углероду для определения генезиса месторождений самородной серы.** Гриненко В. А. Геохимия и минералогия серы. Изд-во «Наука», 1971.

На основании существования известных закономерностей распределения изотопов серы и углерода в природных объектах и процессов разделения их в гипергенных условиях построены изотопные модели образования основной группы экзогенных месторождений самородной серы. Выявленные изотопные критерии помогут наметить правильный подход к использованию изотопного анализа для получения дополнительных сведений о генезисе изучаемых месторождений. Сопоставление опубликованных изотопных данных для ряда месторождений с изотопными моделями позволяет сделать вывод о том, что многие крупные месторождения образовались в результате редукции толщ сульфатов осадочного происхождения. Табл. 5. Библ. 24 назв. Илл. 3.

УДК 553.661:546.26.02

**Особенности распространения изотопов углерода в карбонатах экзогенных серных месторождений и возможность их использования для практических целей.** Мамчур Г. П. Геохимия и минералогия серы. Изд-во «Наука», 1971.

Приведены пределы распространения изотопов углерода в карбонатах главных месторождений серы СССР. Кальцит из серных месторождений, расположенных в районах нефтяных месторождений, содержит углерод, близкий по изотопному составу к углероду нефти; кальцит из серных месторождений, расположенных в районе газовых месторождений, содержит углерод, близкий углероду метана. Разброс значений  $\delta C^{13}$  для отдельных серных залежей составляет 10—15‰, что больше разброса для отдельной залежи нефти (2‰) или газа (6‰). На всех месторождениях наблюдается присутствие кальцита с легким углеродом, не содержащего самородной серы. В сероносной свите Предкарпатья (тирасская свита верхнего тортона) обнаруживается два типа известняков: сероносные ( $\delta C^{13} = -35 \div -60‰$ ) и не содержащая серу ( $\delta C^{13} = -8 \div -30‰$ ). Библ. 16 назв. Илл. 5.

УДК 553.661:546.26.02(477.8)

**Значение изотопов углерода в карбонатах для поисков серы в Предкарпатья.** Саксеев Г. Т. Геохимия и минералогия серы. Изд-во «Наука», 1971.

Детально рассмотрены стратиграфическая позиция и структурно-текстурные особенности первичных и вторичных известняков Предкарпатья. Сформулированы главные различия первичных и вторичных известняков; при этом главное внимание уделено изотопному составу углерода первичных и вторичных известняков. Исследованы основные геохимические преобразования углерода в районе; делается вывод о том, что источником углерода для вторичных известняков являются углеводородные газы. Библ. 8 назв. Илл. 1.

УДК 553.661:546.22.02

**Изотопный состав и генезис серы месторождения Новое (о-в Итуруп, Курильские острова).** Виноградов В. И., Знаменский В. С. Геохимия и минералогия серы. Изд-во «Наука», 1971.

Изучение изотопного состава серы в вулканогенных месторождениях в сочетании с детальным геолого-петрографическим исследованием позволяет проследить отдельные этапы в формировании месторождения, среди которых

выделяются три главные: формирование месторождения, метаморфизм, окисление. Разнообразные типы замещения, образованные на месте лав и туфов, обязаны единому серообразовательному процессу, в котором преобладала реакция прямого окисления сероводорода кислородом. Широкие вариации изотопного состава серы месторождения отражают главным образом неоднократное окисление — восстановление серных соединений. Табл. 3. Библ. 5 назв.

УДК 546.22.02

**Изотопный состав серы и некоторые особенности образования лазурита.** В и н о г р а д о в В. И., Л и ц а р е в М. А. Геохимия и минералогия серы. Изд-во «Наука», 1971.

Все известные промышленные месторождения лазурита приурочены к мощным горизонтам доломитовых мраморов. Они образуются в результате контактово-реакционного взаимодействия доломитов с алюмосиликатными породами при участии высокотемпературных послемагматических растворов. Большую роль в образовании лазурита играет сера первично-осадочного происхождения. Предполагается, что источником серы являются первично-осадочные сульфаты, содержащиеся в исходных карбонатных породах. Необходимым условием образования лазурита является высокая концентрация сероводорода в растворах. Табл. 3. Библ. 20 назв.

УДК 543.42:(546.22.02+546.26.02)

**Изотопный анализ серы и углерода при помощи спектрометрии продуктов ядерных реакций.** О с о к и н а Р. М. Геохимия и минералогия серы. Изд-во «Наука», 1971.

Разобрана принципиальная возможность проведения изотопного анализа серы и углерода путем спектрометрии заряженных частиц, испускаемых в ядерных реакциях под действием протонов и нейтронов с энергией в несколько Мэв. Библ. 6 назв. Илл. 3.

---

## ГЕОХИМИЯ И МИНЕРАЛОГИЯ СЕРЫ

*Утверждено к печати Научным советом по рудообразованию*

Редактор К. М. Феодотьев. Художник Г. А. Астафьева

Художественный редактор С. А. Литвак.

Технические редакторы Л. В. Каскова, Н. П. Кузнецова

Сдано в набор 6/VIII 1971 г. Подписано к печати 21/II 1972 г. Формат 60×90<sup>1/16</sup>  
Бумага № 2. Усл. печ. л. 19. Уч.-изд. л. 19. Тираж 1000. Т-01158. Тип. зак. 2756  
Цена 2 р. 14 к.

Издательство «Наука». Москва К-62, Подсосенский пер., 21

2-я типография издательства «Наука». Москва Г-99, Шубинский пер., 10

25.146

87



ИЗДАТЕЛЬСТВО «ХАЙКА»