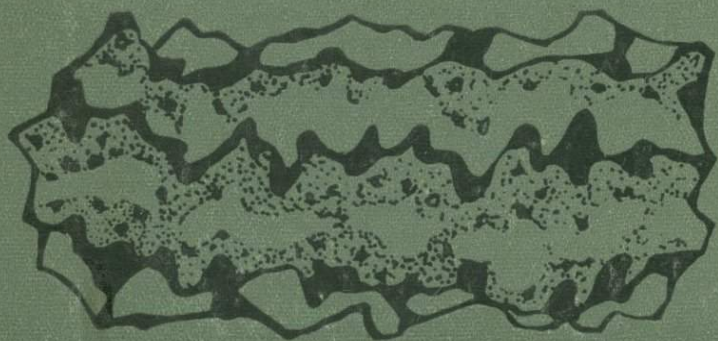


Б. В. МЕРЛИЧ, Н. М. ДАЦЕНКО

УСЛОВИЯ образования серных руд Роздольского месторождения



МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО
СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ УССР
ЛЬВОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
им. Ив. ФРАНКО

Б. В. МЕРЛИЧ, Н. М. ДАЦЕНКО

УСЛОВИЯ
ОБРАЗОВАНИЯ СЕРНЫХ РУД
РОЗДОЛЬСКОГО
МЕСТОРОЖДЕНИЯ

1061

ИЗДАТЕЛЬСКОЕ ОБЪЕДИНЕНИЕ «ВИЩА ШКОЛА»
ИЗДАТЕЛЬСТВО ПРИ ЛЬВОВСКОМ ГОСУДАРСТВЕННОМ УНИВЕРСИТЕТЕ
Л Ь В О В — 1 9 7 6



УДК 551

Условия образования серных руд Роздольского месторождения. Мерлич Б. В., Даценко Н. М. Издательское объединение «Вища школа», 1976, с. 218.

Работа посвящена детальному изучению вещественного состава серных руд, их структур и текстур, морфологических и структурных особенностей агрегатных разновидностей серы и геохимии месторождения.

В книге приведены только оригинальные материалы по литологии, химическому и гранулометрическому составу серных руд, изотопному составу углерода, составу минералообразующих растворов. Объективность и разносторонность исходных материалов представляет широкую основу для генетических построений и выводов.

На базе проведенных исследований предложены классификации агрегатных разновидностей серы и геолого-промышленных типов серных руд, принятые в производственной практике.

Книга предназначена для геологов и работников серодобывающей промышленности. Ил. 50. Табл. 71. Библиогр. 99.

М 20003-020
М225(04)-76

ВВЕДЕНИЕ

Роздольское серное месторождение первым из месторождений Предкарпатья введено в эксплуатацию, что позволило провести детальные исследования литологии, минерального и химического состава, структур и текстур руд и пород, морфологии и строения рудной залежи и особенностей геохимии месторождения. Исследования проводились в течение пятнадцати лет.

На основе результатов, проведенных авторами исследований, рассматриваются вопросы генезиса Роздольского серного месторождения, являющиеся в настоящее время предметом широких исследований и острых дискуссий. Авторы ставили своей целью собрать объективный фактический материал, который позволил бы судить с той или иной степенью доказательности об условиях образования и окислительного разрушения серных руд Роздольского месторождения.

Исходя из стремления создать конкретную и по возможности широкую основу для генетических выводов, авторы привлекли такие материалы: результаты детальных исследований литологии и вещественного состава руд и вмещающих пород; данные о пространственных, морфологических и генетических соотношениях рудной залежи, неосерненных известняков и гипсоангидритовой толщи; сведения о закономерностях локализации в месторождении первичной и вторичной серы, а также аутигенных и аллотигенных минералов в различных типах серных руд; результаты определений изотопного углерода из карбонатов рудной залежи, неосерненных известняков, глин и гипсоангидритовой толщи; данные о характере включений рудообразующих растворов и об их химическом составе в сере, вторичном кальците, барите и целестине; результаты изучения геохимии стронция и бария.

В работе представлены только оригинальные результаты анализов и других лабораторных определений, произведенных по представительным пробам, отражающим состав руд, пород и отдельных минералов.

Приведенные материалы не претендуют на однозначное решение генетических вопросов, однако, как нам представляется, вносят определенный вклад в познание условий образования серных месторождений Предкарпатья. На наш взгляд, большинство собранных геологических фактов свидетельствует о сингенетическом образовании Роздольского серного месторождения.

Работа выполнена авторами в течение 1959—1973 гг. попутно с изучением и оценкой геолого-промышленных типов серных руд, проводившихся по поручению горно-химических комбинатов.

Раздел I

ИСТОРИЯ ИЗУЧЕНИЯ РОЗДОЛЬСКОГО СЕРНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Первые геологические работы на территории, охватывающей район Роздольского месторождения, носили региональный характер. Это исследования Н. Барбот де Марни (1867), давшего детальное описание и возрастное расчленение третичных отложений, работы польских и русских геологов — А. Альта (1871), М. Ломницкого (1881), В. Д. Ласкарева (1895), позже Я. Чарноцкого (1935), Я. Новака (1938) по дальнейшей детализации стратиграфической схемы третичных отложений, работы В. Тейсейра (1896) по вопросам тектоники юго-западной окраины Русской платформы и других.

В начале XX столетия появляются публикации, посвященные минералогическим исследованиям гипсокарбонатных пород. Среди них выделяется работа М. Д. Сидоренко (1904), в которой подробно описаны сера, целестин и известняк.

Упоминание о серопроявлениях в районе Предкарпатья находим в работе О. Штутцера (1911), в которой он указывает на сероносные пласты в районе г. Станислава (ныне Ивано-Франковск) и у с. Дзвиняч, вблизи г. Богородчан. Более обоснованные сведения о самородной сере приведены в работе С. Ольшевского (1915), который в пояснительной записке к геолого-промышленной карте Галиции говорит о серопроявлениях в пунктах Страдч, Тлумач, Свашовице (Краков), Трускавец.

Издавна известна сера в Щирецком гипсовом месторождении. Об этом писали польские исследователи В. Фридберг (1913), Ю. Семирадский (1909), М. Ломницкий и др. (1891).

Однако все эти сведения были отрывочными и касались мелких проявлений серы. Целенаправленные поиски самородной серы в Предкарпатье начались после того, как А. С. Соколов при составлении сводной работы по серным месторождениям в 1949 г. высказал предположение о перспективности сероносности этого региона.

В 1950 г. в миоценовых отложениях геологическая партия объединения «Укргаз» открыла первое в Предкарпатье Роздольское серное месторождение. Открытие и разведка его была толчком к детальному геологическому изучению территории Предкарпатья, к широким поисковым работам, к выявлению новых крупных месторождений (Язовское, Немировское, Подорожнен-

ское и другие) и промышленному освоению Предкарпатского сероносного бассейна.

После первых эксплуатационных работ на Роздольском месторождении возрос интерес к его геологии, расширился круг изучаемых вопросов. С 1959 г. появляется много печатных работ по различным вопросам, касающимся геологии Роздольского серного месторождения и всего Предкарпатского сероносного бассейна. При изучении месторождения в последние годы основное внимание уделялось особенностям геологического строения и тектонического положения серных месторождений Предкарпатья, гидрогеологии, гидрохимии и инженерной геологии, вопросам вещественного состава, литологии, геохимии и минералогии серных руд и пород, слагающих месторождение.

В связи с запросами производства изучались агрегатные разновидности серы, минералого-петрографические особенности серных руд, влияющие на технологию их переработки. Привлекали внимание исследователей также процессы карстообразования и окислительное разрушение серных руд, вопросы их классификации.

Для объяснения генезиса серных месторождений Предкарпатья большое значение имеют микробиологические исследования, работы по определению изотопного состава углерода во вмещающих серу породах, а также изотопный состав серы, изучение вопроса о связи серы с углеводородами.

Наиболее полно освещены вопросы закономерностей размещения серных месторождений Предкарпатья в работах А. С. Соколова (1958, 1965), И. И. Алексенко (1967), Л. Н. Кудрина (1966).

Интересный материал по минералогии месторождения представлен в диссертационной работе Б. И. Сребродольского (1962). Ценные микробиологические исследования проведены М. В. Ивановым в связи с изучением генезиса серных месторождений, результаты изложены в его монографии (1964), освещающей не только роль микробиологических процессов в формировании серных месторождений, но и их геологическое строение.

В разработке всех вопросов принимали участие ГИГХС, Тематическая партия Львовского университета, геологическая служба Роздольского горнохимического комбината, Львовская геологическая экспедиция Треста «Киевгеология», Институт геологии и геохимии горючих ископаемых АН УССР, УкрНИГРИ, Московский институт микробиологии АН СССР.

Раздел II

КРАТКИЙ ОЧЕРК ГЕОЛОГИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ РОЗДОЛЬСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Серные месторождения Предкарпатского бассейна протягиваются с северо-запада вдоль сочленения юго-восточной части Русской платформы с Предкарпатским краевым прогибом. Характерная особенность этих месторождений — их приуроченность к горизонту верхнетортона (ратынских) известняков, подстилающихся гипсоангидритовой толщей, причем максимум серонасыщенности наблюдается в нижней части известнякового горизонта.

Район Роздольского месторождения сложен верхнемеловыми, миоценовыми (нижний и верхний тортон) и четвертичными отложениями. Ниже приводим краткие сведения о стратиграфии и тектонике района, литологии слагающих его пород и морфологии рудной залежи.

Верхний мел [K_2]

В пределах района Роздольского месторождения отложения верхнего мела представлены кампанским и маастрихтским ярусами. Мощность отложений 400—500 м. Отложения верхнего мела сложены песчано-мергелистой толщей, состоящей из песчаных мергелей и известковистых аргиллитов, тонкослоистых и тонкоплитчатых, с маломощными прослоями глин. Отложения содержат обильную микрофауну, по которой установлен их возраст. Поверхность верхнемеловых пород сильно эродирована в результате длительного послемелового перерыва в осадконакоплении и в пределах месторождения образует два поднятия — южное и северное. Таким образом, месторождение приурочено к пологой эрозионной впадине верхнемеловых пород.

Нижний тортон (N_1t_1)

Отложения нижнего тортонна представлены двумя горизонтами: известняково-песчанистым, или барановским, и литотамниевым, или нараевским.

Известняково-песчанистый горизонт несогласно залегает на размытой поверхности верхнемеловых пород. Горизонт сложен песчанистыми известняками, кварцево-глауконито-

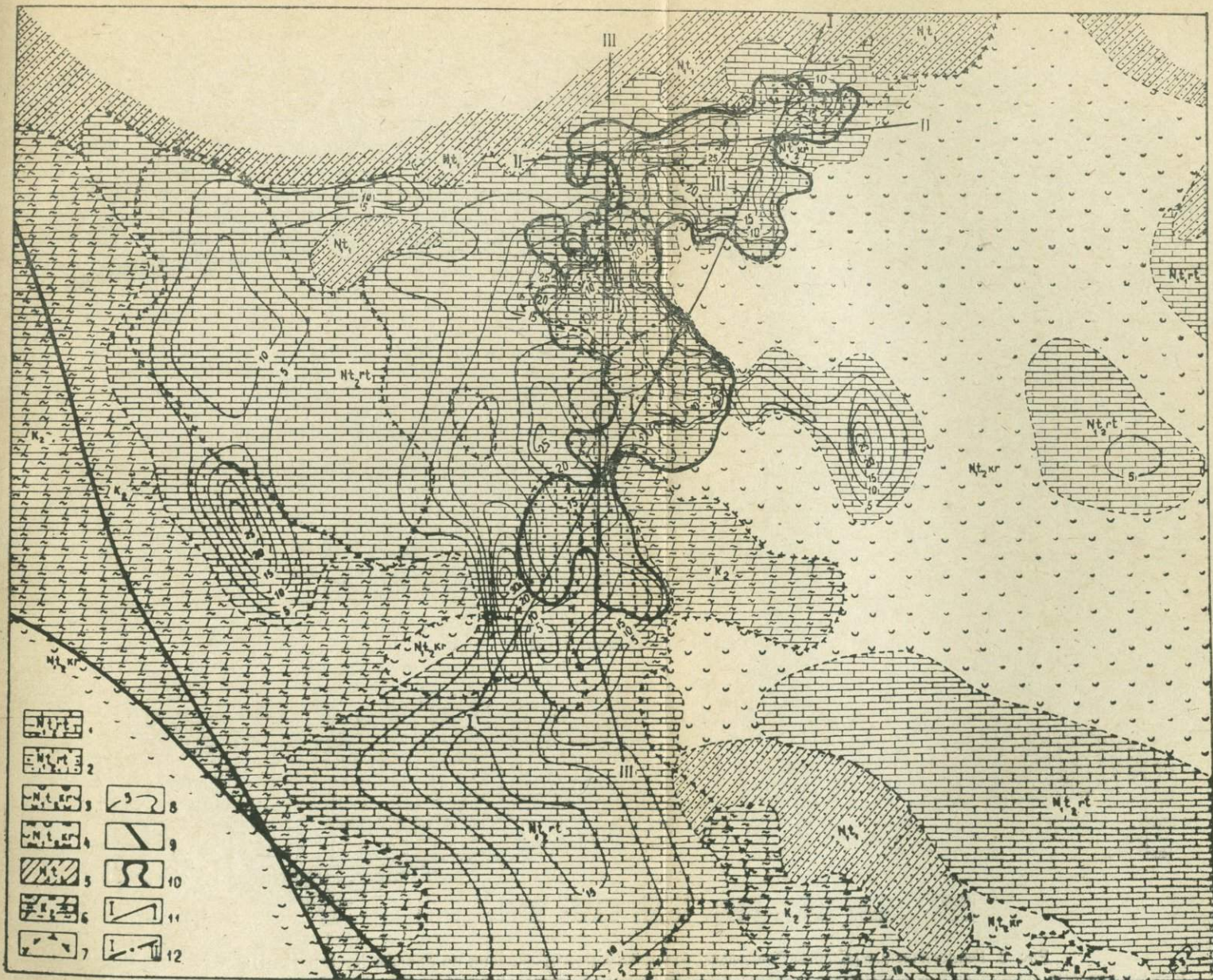
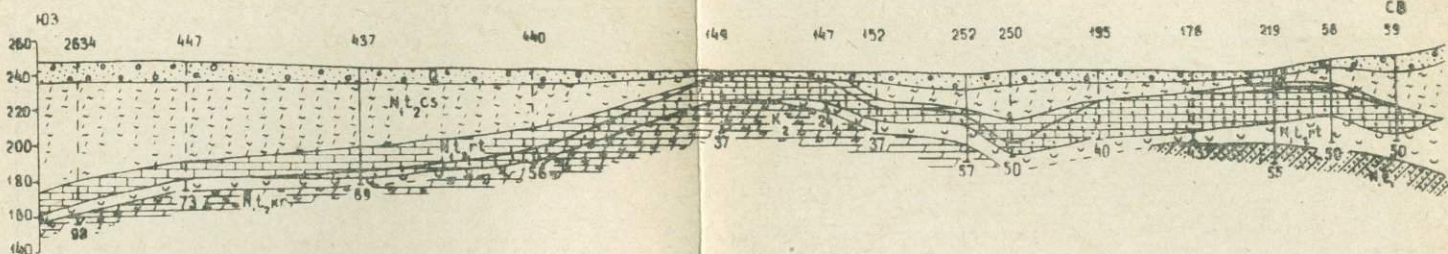


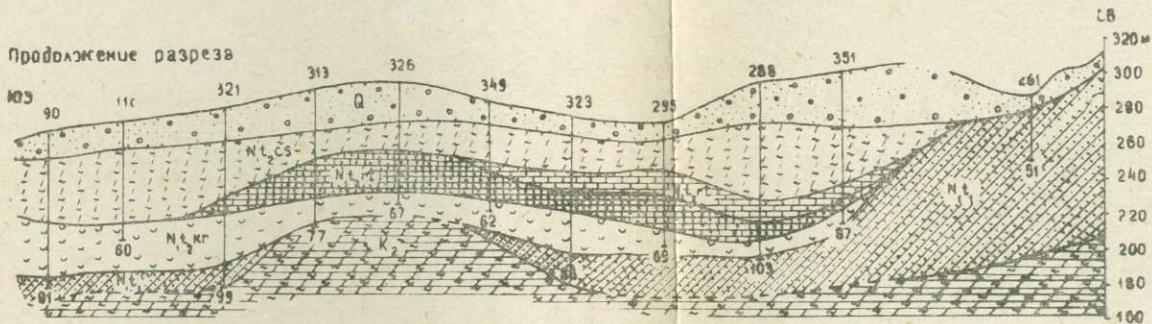
Рис. 1. Геологическая карта предковосских отложений района Роздольского серного месторождения:

1 — известняковый горизонт, Верхний торшон; 2 — осерпленные известняки (серная руда), Верхний торшон; 3 — гипсы и ангидриты, Верхний торшон; 4 — ангидриты глинистые, глины с гипсом, Верхний торшон; 5 — песчанники, известняки литотапачивые, Нижний торшон; 6 — мергели, Верхний мез; 7 — контур распространения гипсов и ангидритов; 8 — изоляции мощностей (через 5 м) известнякового горизонта; 9 — взрывные нарушения; 10 — контур распространения месторождения; 11 — линия разреза; 12 — границы помера участков.

Разрез по линии I-I



Продолжение разреза



Разрез по линии II-II

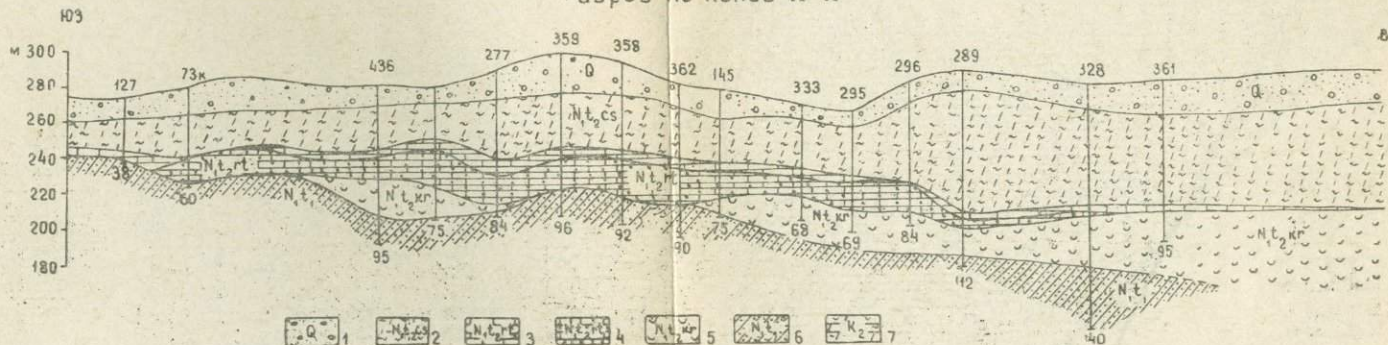


Рис. 2. Геологические разрезы Роздольского серного месторождения по линиям I-I и II-II:

1 — четвертичные отложения; 2 — покрывающая глинистая толща (косовская свита). Верхний тортон—нижний сармат; 3 — известняковый горизонт. Верхний тортон; 4 — известняки с серой. Верхний тортон; 5 — гипсы и ангидриты. Верхний тортон; 6 — песчаники, известняки литотамниевые. Нижний тортон; 7 — мерзели. Верхний мел.

известковистыми песчаниками и кварцевыми песками. Мощность его колеблется от нескольких сантиметров до 60 м и местами, в участках поднятия кровли верхнемеловых пород, этот горизонт выпадает из разреза.

Литотамниевый горизонт согласно залегает на известняково-песчанистом горизонте и литологически представлен кварцевыми песками, известковистыми песчаниками и песчанистыми известняками с разным количеством литотамниевых водорослей. В пределах Роздольского месторождения литотамниевый горизонт встречается лишь в центральной части месторождения, мощность его около 2 м, распространяется в северном направлении, увеличиваясь до 25 м.

Верхний тортон (N_1t_2)

Литологически верхнетортонские отложения подразделяются на гипсоангидритовый (крещатинский), известняковый (ратынский) горизонты, образующие тирасскую свиту, и на глинистую толщу, выделенную в косовскую свиту.

Гипсоангидритовый горизонт (N_1t_2kr) залегает трансгрессивно на верхнемеловых и нижнетортонских отложениях и является подстилающим рудный пласт горизонтом. В восточном направлении прослеживается далеко за пределами месторождения, в южном, западном и северном — выклинивается близ его границы (рис. 1). В пределах месторождения горизонт представлен скрыто-, мелко- и среднекристаллическим гипсом и ангидритом с незначительной примесью глинистого и карбонатного материала. Встречается вторичный волокнистый гипс, заполняющий трещинки в гипсоангидритовом горизонте. Сера в гипсоангидритовой толще практически отсутствует. Она наблюдается спорадически в виде мелких прожилок и гнезд, среднее ее содержание менее 1%. Мощность гипсоангидритового горизонта колеблется от нескольких метров в юго-западной части месторождения до 35 м в северо-восточной части.

Известняковый горизонт (N_1t_2rt) согласно ложится на отложениях гипсоангидритового горизонта либо при отсутствии последнего — непосредственно на размытой поверхности нижнего тортон и верхнего мела (рис. 2). Площадь распространения известняков этого горизонта значительно больше, чем подстилающих гипсов (рис. 1). Мощность известнякового горизонта от 2—3 до 30 м, к ним и приурочены промышленные скопления самородной серы, хотя встречаются мощные известняки и без нее (рис. 2). В пределах Роздольского месторождения это обычно чистый, пелитоморфный, светло- и темно-серый известняк микрозернистого строения, местами мелко- и среднезернистого. Часто известняки пористые, кавернозные, иногда трещиноватые с развитыми карстовыми полостями. Сера распространена в известняках по всему разрезу, за исключением верхней части,

где в основном наблюдается неосерненный известняк, мощность которого иногда достигает 10 м.

Глинистая толща (N_1t_2cs) залегает несогласно на известняковом горизонте или на более древних отложениях (рис. 2) и представлена светло- и темно-серыми плотными известковистыми глинами с прослоями мергелей, туфов, туффитов, туфопесчаников, бентонитовых глин. Мощность покрывающей глинистой толщи неодинакова и увеличивается с юга на север в пределах 0,5—80 м.

Четвертичные отложения (Q) распространены повсеместно и представлены аллювиальными и делювиальными песками, галечником, супесями, суглинками, песчанистыми глинами с линзами торфа и сапропелита. Мощность их достигает 40 м.

Роздольское месторождение расположено в окраинной части платформы и находится в сравнительно спокойных геоструктурных условиях. Залегание пород на Роздольском месторождении практически горизонтальное. Лишь вблизи района месторождения А. С. Соколов (1958) указывает на два тектонических нарушения: к югу от месторождения располагается сброс с амплитудой 80 м и у северной границы месторождения установлена флексура, которая обуславливает здесь резкий наклон слоев. Работами И. В. Качковского (1966) в пределах месторождения установлены тектонические нарушения типа сбросов с амплитудой до 20 м. Эти сбросы имеют простирание СЗ 295—325° и СВ 25—55° и разбивают месторождение на серию блоков различных размеров. Блоковая структура известнякового горизонта повторяется в отложениях покрывающей глинистой толщи, где маркирующими прослоями служат прослойки туффитов.

Образование или обновление сбросов произошло, по мнению И. В. Качковского, в конце верхнего тортона, а окончательное формирование — в нижнем сармате, когда опускание Внешней зоны прогиба сменилось поднятием.

Морфология и строение рудной залежи

Сероносные известняки Роздольского месторождения образуют неправильной формы пластообразную залежь, вытянутую с юго-запада на северо-восток. Мощность рудной залежи колеблется в пределах 0,6—28 м при средней мощности 11—13 м и среднем содержании серы 25%. По осевой линии месторождения с юга на север вытягивается полоса максимальной мощности сероносных известняков. Минимальные мощности сероносного пласта приурочены к его контуру, причем к востоку выклинивание пласта происходит более резко, к западу — постепенно. Вычисленный нами коэффициент вариации мощности, равный 46,5%, свидетельствует о том, что месторождение по изменчивости мощности стоит на границе морфологически равномерных

и неравномерных залежей. Залегание сероносного пласта в основном горизонтальное, глубина залегания колеблется от 3 до 82 м.

Рудная залежь приурочена к участку перекрытия гипсоангидритовой толщи горизонтом ратынских известняков. На востоке серное месторождение четко отграничивается контуром распространения известнякового горизонта, на западе рудная залежь выклинивается постепенно, причем западный контур распространения залежи близко совпадает с границей распространения подстилающих гипсоангидритов.

Контакт рудной залежи с подстилающим гипсоангидритовым горизонтом четкий, волнистый, с пологими впадинами, поднятиями и лишь местами осложнен карстовыми формами. Обычно на контакте залегает пласт слоистых глин мощностью от 0,1 до 2,5 м, средняя мощность 1 м, однако местами глины отсутствуют.

Покрывающими рудную залежь породами служат неосерненный известняк, глинистая толща верхнего тортона и четвертичные отложения. Мощность неосерненного известняка от 0,2—0,5 м до 10—15 м. Граница осерненного и неосерненного известняка четкая, ровная, местами он образует в осерненном известняке линзообразные, согласные с напластованием заливы.

Глинистая толща покрывает все месторождение, за исключением юго-восточной части Южного участка, где глины отсутствуют и четвертичные отложения ложатся непосредственно на рудную залежь. Мощность глинистой толщи достигает 50 м.

Серовмещающий известняковый пласт в общем однороден, однако местами его однородность нарушается карстовыми полостями либо скоплениями пропластков и линз сингенетических глин и редко согласными линзами неосерненного известняка.

Характерная особенность рудоносного известнякового горизонта — наличие в нем карстовых образований. Наиболее интенсивно охвачена процессами карстообразования верхняя часть неосерненных и осерненных известняков, а также подстилающая их гипсоангидритовая толща. Морфологически карстовые пустоты можно разделить на два вида: собственно карстовые полости, для которых трудно обнаружить тектонический контроль, и трещинные карстовые зоны, приуроченные к хорошо выраженным разрывным нарушениям и плоскостям наслоения. Карстовые образования первого вида представлены воронками, провалами, нишами, пещерами. Часто встречаются карстовые полости, в кровле которых пласты известняка прогибаются под действием силы тяжести (рис. 3). Размеры карстовых пустот различные — от небольших каверн, имеющих размеры 2—3 м в горизонтальном срезе, до крупных полостей размером до 150 м.

Трещинные карстовые зоны, контролируемые линейными разрывными нарушениями и ослабленными поверхностями наслоения в известняках, и, возможно, прослоями водоупорных синге-

нетических глин, представлены крутопадающими и пологими жилоподобными полостями, комбинация которых образует сложные сетчатые формы (рис. 4). Мощность жилоподобных полостей обычно невелика — 0,3—1,0 м, но местами встречаются раздувы до 3—4 м.

По времени образования можно выделить две группы карстов: древние и молодые. Древние карсты выполнены темно-

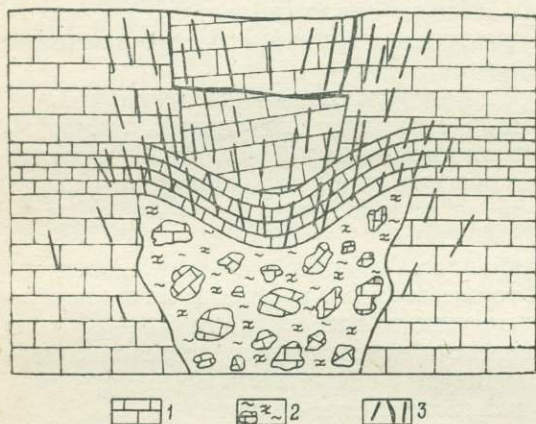


Рис. 3. Карстовая полость с просадкой кровли известняка:

1 — известняк осерненный; 2 — заполнение карста (дезинтегрированный известняк, карстовая «глина» и обломки осерненного известняка), 3 — трещины в известняке.

серой тонкослоистой глиной с раковинами пелеципод и обломками неосерненного известняка. Серы в этих глинах практически нет. Древние карсты выходят непосредственно под покрывающие глины, которые имеют слоистость и состав, аналогичный глинам из древних карстов. Молодые карсты обычно выполнены переотложенной глиной и мучнистым дезинтегрированным известняком, содержащими обломки осерненного известняка.

В рудной залежи распространены согласные пропластки и линзы осерненных сингенетических глин, составляющие в общем небольшую часть залежи, но местами встречающиеся в значительной концентрации. Мощность пропластков глин колеблется от 1—2 до 20—30 см.

В известняковой серной руде Роздольского месторождения в большом количестве содержатся стилолиты. Стилолитовые образования хорошо видны в разрезе известнякового пласта и на шлифованной поверхности породы, где они имеют вид зубчатых швов. В плане стилолитовая поверхность неровная, слегка волнистая, усеяна многочисленными выступами и впадинами неправильной формы. Эта поверхность покрыта тонкой пленкой глины.

Промышленные скопления серы в Роздольском месторождении сосредоточены только в известняковом горизонте, занимая его нижнюю часть. В подстилающем рудную залежь гипсоангидритовом горизонте и в покрывающей глинистой толще серы практически нет и находки ее представляют только минералогиче-

ческий интерес. По генетическому признаку, морфоструктурным особенностям скоплений и размерам кристаллических индивидов сера делится на первичную скрытокристаллическую с размерами неделимых менее 0,01 мм и на вторичную явнокристаллическую, образующую крупные кристаллические выделения в ассоциации с вторичным кальцитом. Первичная сера подразделя-

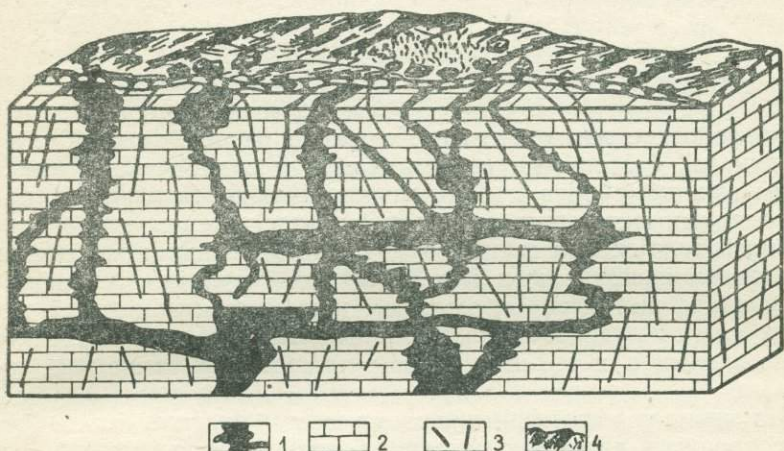


Рис. 4. Система жилиподобных карстовых полостей:

1 — карстовые полости; 2 — осерненный известняк; 3 — тектонические трещины; 4 — навал.

ется на две агрегатных разновидности: тонкорассеянную серу, образующую с пелитоморфным известняком сложные агрегатные сростки, и сплошную скрытокристаллическую серу, концентрирующуюся только в виде мономинеральных, обычно гнездовых скоплений. Соответственно могут быть выделены первичные серные руды, состоящие из первичной серы и пелитоморфного известняка, и вторичные руды, сложенные вторичной серой и вторичным кальцитом.

При отработке месторождение разделено на три эксплуатационных участка: Южный (I), Центральный (II) и Северный (III) (рис. 1). Соотношение запасов серных руд на этих участках следующее: Южный — 28%, Центральный — 22% и Северный — 50% от общих запасов месторождения.

Раздел III

ЛИТОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПОРОД

Роздольское месторождение сложено серосодержащими известняками, бессерными известняками, сингенетичными известнякам глинами, более молодыми покрывающими глинами, подстилающими гипсоангидритами и, наконец, продуктами окислительного разрушения серных руд, представленными дезинтегрированными известняками и карстовыми глинами. Осерненные известняки, сингенетические глины и продукты окисления входят в состав рудной залежи; покрывающие глины, неосерненные известняки и гипсоангидриты являются вмещающими породами.

Изучение условий формирования месторождений может быть плодотворным лишь в том случае, если оно основывается на детальном исследовании вещественного состава руд и пород. В данном разделе представлены результаты проведенного нами изучения литологии известняков, глин и гипсоангидритовой толщи. Материалы о вещественном составе выделенных типов серных руд изложены ниже.

Изучение вещественного состава руд и вмещающих пород Роздольского месторождения проведено по представительным пробам, отобраным с соблюдением существующих правил опробования. Считая недопустимой характеристику литологии или минералогии пород по отдельным разрозненным образцам, авторы вели опробование с таким расчетом, чтобы отобранные пробы наиболее полно отображали состав изучаемых руд и пород. Пробы обработаны по схеме, исключающей систематическую ошибку.

Глава 1

ИЗВЕСТНЯКИ

В опубликованных работах не приведены материалы о детальном изучении известняков Роздольского серного месторождения. Некоторые сведения о литологии известняков можно найти в статьях А. Г. Трухачевой (1955, 1960) и Д. П. Бобровника (1964, 1966); о геологическом положении известняков —

в монографии И. И. Алексенко (1967); об изотопном составе углерода из известняков — в работе А. П. Виноградова и др. (1961), Г. П. Мамчура (1968). Результаты детального изучения вещественного состава известняков приведены в публикации Н. М. Даценко и Б. В. Мерлича (1973).

О происхождении известняков Предкарпатских серных месторождений существует несколько точек зрения. И. И. Алексенко (1967) и Д. П. Бобровник (1964, 1965) считают их морскими хемогенными образованиями. А. П. Виноградов и др. (1961), основываясь на облегченном изотопном составе улерода, полагают, что известняки возникли одновременно с серой в результате микробиологического восстановления ранее сформировавшихся залежей гипса и, таким образом, являются метасоматическими образованиями. По М. В. Иванову (1964), известняки и сера — парагенные образования, возникшие в процессе микробиологической редукции сульфатов в донных осадках тортонских лагун.

Рассматриваемые известняки относятся к верхнему тортону и составляют непрерывный горизонт, протягивающийся к югу и западу далеко (4—5 км) за пределы Роздольского месторождения. Известняковый горизонт несогласно перекрывается глинистой толщей и в пределах месторождения подстилается гипсами, а к югу и востоку от него — нижнетортонскими и меловыми кластическими породами (рис. 1, 2).

Известняковый горизонт представляет собой непрерывный, сравнительно выдержанный пласт мощностью от 2—3 до 30 м, уходящий за пределы месторождения без изменения состава и строения, без резких перепадов мощности (рис. 2). Известняковый пласт всегда занимает согласное положение и характеризуется резкими, ровными, иногда извилистыми контактами с подстилающими гипсами и покрывающими глинами (не считая карстовых форм), а также с постепенными плавными выклиниваниями по периферии. Такие черты характерны для морских отложений и не объяснимы с точки зрения метасоматического замещения гипсовой толщи, при котором неизбежны контроль разрывными нарушениями и избирательность процесса замещения, и как следствие — неправильные, прерывистые залежи известняков с секущими контактами с гипсами и постепенными переходами между ними.

В толще известняков широко распространены сингенетичные им глины, образующие четко ограниченные, согласные с общим напластованием, правильные прослои мощностью от 1—2 до 20—30 см. Трудно представить, что эти прослои глин ранее существовали в гипсовой толще и сохранились затем ненарушенными при микробиологическом разрушении гипсов и при замещении их известняками. Кстати, прослои глин не характерны для гипсовой толщи Роздольского месторождения.

В известняках нет гипса ни в виде сингенетических прослоев, ни в виде реликтов метасоматоза как макроскопически обнаруживаемых, так и рассеянных (содержание SO_3 — 0,2—0,4%). Нет и ритмичного чередования прослоев гипса и известняка (ритмолита) у контакта с гипсовой толщей, как об этом пишет Д. П. Бобровник (1964). Отсутствие реликтов гипса в известняках трудно объяснить с позиций метасоматоза, ибо невозможно представить, чтобы в неоднородном по составу и текстурам пласте гипсов и ангидритов процесс замещения известняков прошел во всей толще равномерно и полностью.

Известняки подверглись интенсивной вторичной кальцитизации. Вторичный кальцит локализуется в виде полосок, линз, гнезд и прожилков, составляющих на отдельных участках до 50% объема известняка; местами перекристаллизация (кальцитизация) развита в той или иной степени во всей массе известняка. Нередки в известняках стилолиты.

Промышленные скопления серы в Роздольском месторождении сконцентрированы в нижней части известнякового горизонта и представлены первичной скрытокристаллической разностью (тонкорассеянная и сплошная скрытокристаллическая агрегатные разновидности) и вторичной явнокристаллической разностью. Первичная сера локализуется в самой массе известняка, отсутствует в эпигенетических пустотах, не образует секущих скоплений и не сопровождается аутигенными минералами — вторичным кальцитом, целестином, баритом. Вторичная сера встречается только в эпигенетических пустотах в известняках, часто занимает секущее положение, постоянно сопровождается вторичным кальцитом и нередко целестином и баритом.

На Роздольском месторождении по условиям локализации, особенностям вещественного состава и отношению к сероотложению отчетливо выделяются три разности известняков: осерненные, бессерные и афанитовые известняки.

Осерненные известняки, являющиеся серной рудой, распространены в нижней части известнякового горизонта непосредственно на гипсовой толще; они перекрыты пачкой неосерненных известняков и представляют собой согласную пластообразную залежь с переменной мощностью (от 1—2 до 28 м, в среднем 11—12 м). Эти известняки контактируют с практически бессерной гипсовой толщей по резкой волнистой линии, часто сопровождающейся прослоем глин, в контакте нет переходных разностей. Контакты осерненных известняков с верхними бессерными известняками также резкие, обычно горизонтальные и прямолинейные. По простиранию и вкрест простирания месторождения осерненные известняки, плавно и постепенно утончаясь, сменяются по согласным линиям бессерными известняками. Внезапных тупых выклиниваний и границ, несогласных напластованию, между этими двумя разностями известняков нет. Осернение прекращается не только в связи с

уменьшением мощности известнякового горизонта, но и в мощных известняках (рис. 2).

Таким образом, осерненным известнякам (рудной залежи) присущи все черты осадочных морских образований и они не несут признаков метасоматического происхождения за счет замещения гипсов.

На некоторых участках осерненные известняки (серные руды) залегают не на гипсах, а непосредственно на нижнетортонских и меловых породах (рис. 2). С позиций эпигенетического микробиологического метасоматоза это можно было бы объяснить полным замещением гипсов кальцитом и парагенной ему серой, если бы этому не противоречили согласные и плавные выклинивания на этих участках прилегающих гипсов и отсутствие секущих границ. Больше оснований объяснить отсутствие на таких участках гипсов изменением условий осадконакопления (соленость, температура, аэрация), по-видимому, связанным с поднятиями догипсового ложа, отчетливо прослеживающимися на геологических разрезах (рис. 2).

Бессерные известняки залегают в виде пачки мощностью от 0,2 до 10—15 м над осерненными известняками. Местами бессерные известняки прослеживаются в верхней части осерненных известняков в виде четко отграниченных согласных прослоев мощностью 1—1,5 м. Иногда на окраине сероносной залежи, в верхней ее части, бессерные известняки образуют согласные, клинообразные заливы в осерненных известняках. Помимо этого, неосерненные известняки распространены за пределами месторождения, являясь непосредственным продолжением осерненных известняков и составляя с ним единый горизонт (рис. 1, 2). В этом случае неосерненные известняки залегают либо на гипсах, либо на обломочных несulfатных породах нижнего тортон и мела, причем не прослеживается зависимость мощности и состава известняков от состава подстилающих пород (рис. 2).

Залегание огромных масс бессерного известняка не на гипсовой толще, а на несulfатных породах особенно трудно объяснить на основе гипотезы о одновременном метасоматическом образовании известняка и серы в результате редукции гипсов.

Мощность бессерных известняков за пределами месторождения колеблется от 1 до 25 м, следовательно, безрудными могут быть и мощные известняки. Контакты бессерных известняков с гипсами, как и с другими породами, резкие. По периферии бессерные известняки постепенно и плавно выклиниваются по согласным с напластованием линиям, при смене гипсами не образуют секущих границ.

Легко заметить, что и здесь имеются все признаки типичных седиментационных отложений, и нет основания предполагать образование бессерных известняков в результате замещения гипсов.

Афанитовые известняки распространены в пределах и за пределами месторождения. В месторождении они развиты в верхней части покрывающих рудную залежь бессерных известняков и на их выклинивании. Здесь афанитовые известняки представлены согласными прослоями и линзами мощностью 0,5—1 м среди обычных бессерных известняков. За пределами месторождения афанитовые известняки слагают маломощные линзообразные тела, которые залегают непосредственно на гипсах (рис. 1). В этом случае мощность афанитовых известняков от 0,3 до 1—2 м. Афанитовые известняки представляют собой монолитную, крепкую, роговиковоподобную породу скрытокристаллической структуры, почти без каверн и видимых пор, темно-серого и коричневого цвета, обладающую характерным раковистым изломом. Перекристаллизация афанитовых известняков проявляется слабо, сколько-нибудь крупных скоплений вторичного кальцита не наблюдается. В этих известняках сера отсутствует.

Текстуры и структуры известняков

Известняки представляют собой крепкую, в основном монолитную, реже трещиноватую, кавернозную и пористую породу светло- и темно-серого цвета с плитчатой отдельностью, зернистым и раковистым изломом. Главные первичные структуры известняков — массивная, слоистая и тонкослоистая; вторичные текстуры — псевдобрекчиевая, кавернозная и друзовая. Слоистая и тонкослоистая текстуры обусловлены либо чередованием слоев известняка с неодинаковой примесью глинистого материала, либо наличием тонких глинистых прослоев и корок в известняке. Псевдобрекчиевая текстура образуется в результате ограничения остроугольных участков неперекристаллизованного пелитоморфного известняка линейно вытянутыми участками перекристаллизованного тонкозернистого известняка. Под кавернозной текстурой понимают закономерную распространенность в известняке небольших (5—20 мм) полых каверн, выстланных вторичным кальцитом. Друзовая текстура образуется в том случае, когда каверны в известняке выполнены друзами вторичной явнокристаллической серы и вторичного кальцита, и реже — целестина и барита.

В осерненных известняках, естественно, выделяются рудные текстуры, обусловленные особенностями морфологии скоплений серы и характером их распределения. Главнейшими рудными текстурами являются: 1. Полосчатая текстура, обусловленная концентрацией серы в виде полосок в известняке. Мощность полосок от 1 до 20—30 мм. 2. Гнездово-вкрапленная текстура, обусловленная локализацией серы в виде гнезд размером от 5 до 250 мм и вкраплений в известняке. 3. Прожилково-вкрапленная текстура. Здесь сера (вторичная) локализуется в разноориенти-

рованных прожилках, между которыми в известняках распространены серые вкрапления. Мощность прожилков от 1 до 20—30 мм. 4. Вкрапленная и тонковкрапленная текстуры, обусловленные распределением серы в известняке в виде вкрапленностей размером 0,5—5 мм (вкрапленная) и 0,5—0,01 мм (тонковкрапленная).

Реликтовые текстуры, которые могли бы свидетельствовать о замещении гипсов известняками, мы в Роздольском месторождении не обнаружили; не упоминаются они в работах других исследователей. Нетрудно заметить, что текстурные особенности известняков, в том числе осерненных, более свойственны седиментогенным образованиям, чем метасоматическим.

Основная масса известняка состоит из пелитоморфного кальцита, размер кристаллических индивидов 0,001—0,008 мм, соответственно главной структурой известняков является первичная пелитоморфная. Процессы перекристаллизации пелитоморфного известняка привели к образованию вторичных структур — тонкокристаллической, неравномерно-зернистой, сгустковой, крустификационной и миндалевидной. Тонкокристаллическая структура возникает в том случае, когда в результате перекристаллизации образуется кальцитовый агрегат с размером кристаллических выделений 0,01—0,05 мм; неравномерно-зернистая — когда вторичные выделения кальцита имеют различные размеры, от 0,1 до 0,5 мм. Сгустковая структура обусловлена тем, что на основном фоне перекристаллизованного кальцита выступают в виде пятен (сгустков) реликты неперекристаллизованного пелитоморфного известняка. Миндалевидная структура характеризуется тем, что на общем фоне пелитоморфного известняка выделяются округлые, овальные, миндалевидные скопления (размером от 0,3 до 1 мм) вторичного мелкокристаллического кальцита. Когда при перекристаллизации по трещинам и пустотам пелитоморфного известняка образуются нарастания и корки призматических и удлиненных кристаллов кальцита, возникает крустификационная структура.

Вещественный состав известняков

Представление о химическом составе всех разновидностей известняков Роздольского месторождения можно составить по результатам полных химических анализов (табл. 1).

Для сопоставления сделан пересчет одной пробы (№ 45) осерненных известняков на бессерную породу. Как показывают результаты химических анализов, известняки Роздольского месторождения сравнительно чисты и содержание минеральных примесей в них в пределах 2,5—7%, причем в неосерненных известняках содержание нерастворимого остатка наименьшее. Присутствие SiO_2 , Al_2O_3 и железа связано с примесью терригенных минералов и главным образом глинистых. Щелочи вхо-

Химический состав известняков Роздольского месторождения

Таблица 1

Компо- ненты	Осерненные известняки				Неосерненные известняки					Неосерненные афанитовые известняки			
	со всеми агрегатными разно- видностями серы			с тонко- рассеян- ной серой	покрывающие рудную залежь			из линзы внутрируд- ной залежи	близ вык- линива- ния руд- ной зале- жи	покрывающие рудную залежь			за конту- ром рудной залежи
	№ 45*	пересчет на бессер- ную поро- ду	№ 550*	№ 419*	№ 362*	№ 147	№ 47	№ 310*	№ 22	№ 350	№ 1350	№ 3633/1	№ 2-щ
SiO ₂	1,42	2,00	1,16	2,92	2,28	1,42	1,70	1,24	1,33	1,34	2,10	1,22	4,55
TiO ₂	0,04	0,06	0,01	0,04	0,04	0,05	0,07	Следы	0,05	0,01	0,08	0,04	0,12
Al ₂ O ₃	1,65	2,32	0,43	1,42	0,16	0,45	0,23	0,42	0,38	0,76	0,63	0,39	1,06
Fe ₂ O ₃	0,37	0,49	0,49	0,44	0,30	0,13	0,17	0,25	0,25	0,64	0,17	0,16	0,63
FeO	—	—	—	—	0,24	—	0,12	0,16	—	—	0,28	0,14	0,37
CaO	36,90	52,00	37,35	38,22	52,60	53,55	52,62	53,48	52,68	52,48	49,99	53,36	46,15
MgO	0,68	0,95	0,97	1,03	0,86	0,68	0,70	0,65	0,58	1,86	1,19	0,52	1,59
MnO	0,04	0,06	0,04	0,02	0,53	0,08	0,19	0,25	0,34	0,65	1,70	0,66	1,92
BaO	0,20	0,29	0,10	0,16	0,14	0,14	0,22	0,10	0,57	Не обна- ружены	0,05	Не обна- ружены	Не обна- ружены
SrO	0,22	0,30	0,44	0,18	0,10	0,10	0,09	0,12	0,08	0,05	0,13	0,10	0,09
K ₂ O	0,14	0,18	0,10	0,18	0,33	0,11	0,23	0,06	0,12	0,20	0,30	0,05	0,38
Na ₂ O	0,14	0,18	0,02	0,16	0,01	—	0,30	Не обна- ружены	0,34	0,28	0,50	0,03	0,26
SO ₃	0,51	0,75	0,62	0,62	0,58	0,42	0,69	0,82	1,03	0,38	0,15	0,50	1,52
CO ₂	28,66	40,31	28,86	30,00	41,31	42,02	41,90	42,37	42,54	41,01	43,10	42,65	38,70
S	29,90	—	29,64	24,60	0,09	0,06	—	0,05	0,12	—	—	0,03	0,04
H ₂ O ⁺	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,52	1,40
H ₂ O ⁻	0,08	0,11	0,10	0,65	0,52	0,28	0,33	0,08	0,22	0,08	0,26	0,14	0,61
P ₂ O ₅	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,05	—
П.п.п.	—	—	—	—	0,27	—	—	0,68	—	—	—	—	—
Сумма	100,95	100,00	100,33	100,64	100,16	99,49	99,56	100,73	100,63	99,74	100,58	100,56	99,39
Н.о.	5,2	—	4,4	6,7	4,5	3,0	4,0	3,7	4,1	3,3	4,4	2,2	7,7

* Химические анализы выполнены в Проблемной лаборатории геологического факультета Львовского государственного университета. Аналитики С. М. Цвик, О. А. Григорович, Л. А. Кулева. Остальные анализы сделаны в лаборатории ИОНХ АН УССР, Одесса. Аналитики Ф. Е. Бекман и А. Д. Лагутина.

дят в состав гидрослюд, являющихся главной частью глинистой субстанции. Содержание SO_3 находится в пределах 0,5—1%, что свидетельствует о ничтожном присутствии гипса. В общем состав всех разновидностей известняков близок, но имеются и различия. Осерненные известняки отличаются повышенным содержанием Al_2O_3 , что связано с большей примесью в них глин. Прослеживается закономерная обогащенность стронцием и барием осерненных известняков по отношению к неосерненным. Афанитовые известняки отличаются повышенным содержанием магния и марганца по сравнению с другими разновидностями известняков. Эта особенность четко прослеживается по результатам анализа солянокислых вытяжек из известняков (табл. 2).

Таблица 2

Результаты анализов солянокислых вытяжек известняков
Роздольского месторождения

Компоненты	Осерненные известняки			Неосерненные известняки					Неосерненные афанитовые известняки					
	со всеми агрегатными разновидностями серы	с первичной тонкорассеянной серой		покрывающие рудную залежь		из линзы внутри рудной залежи	близ выклинивания рудной залежи	за пределами рудной залежи (мощность > 11 м)	покрывающие рудную залежь	из маломощных прослоев за контуром рудной залежи				
		550*	511	186	362*	47*	310*	22*		1-ш	350*	2-ш	11-ш	12-14ш
CaO	36,87	41,55	35,75	51,50	52,14	53,46	52,46	50,09	51,00	45,81	43,85	46,90	47,60	
MgO	0,57	0,47	0,50	0,75	0,65	0,65	0,58	0,44	1,90	1,54	1,21	1,51	0,87	
FeO	0,12	0,20	0,14	0,24	0,12	0,16	—	—	—	0,37	—	—	—	
MnO	0,04	0,07	0,04	0,30	0,19	0,20	0,32	0,20	0,57	1,91	1,79	2,27	1,19	
SO ₃	0,70	0,51	0,41	0,30	0,35	0,43	0,73	0,22	0,36	0,17	0,34	0,22	0,42	

* Анализы проведены в Проблемной лаборатории геологического факультета Львовского университета. Аналитик Л. А. Кулева. Остальные анализы — в лаборатории ИОНХ АН УССР, Одесса. Аналитики Ф. Е. Бекман, А. Г. Пекарская.

Из табл. 2 видно, что содержание MgO и MnO в афанитовых известняках в три-четыре раза выше, чем в обычных известняках. Для установления формы нахождения магния и марганца в карбонатах проводили рентгеноструктурные исследования афанитовых известняков на дифрактометре ДРОН-1. В интервале углов $2Q=22—36^\circ$ не обнаружен пик доломита 1014, но для кальцита он выражен отчетливо. Так как и микроскопические исследования не показали наличия доломита или магнезита, то нужно полагать, что карбонаты магния и марганца входят изоморфно в состав кальцита. Кристаллохимические формулы кальцитов из всех разновидностей известняков по данным анализов солянокислых вытяжек можно представить в таком виде:

для осерненных известняков — $(Ca_{0,975}, Mg_{0,021}, Mn_{0,001}, Fe_{0,003})CO_3$;
 для неосерненных известняков — $(Ca_{0,979}, Mg_{0,015}, Mn_{0,004}, Fe_{0,002})CO_3$;
 для афанитовых известняков — $(Ca_{0,944}, Mg_{0,027}, Mn_{0,028}, Fe_{0,001})CO_3$.

Минералы, входящие в состав известняков Роздольского месторождения, могут быть разделены на комплексы, которые отличаются условиями образования.

1. Комплекс минералов, связанных общностью отложения в процессе образования пелитоморфного известняка и первичной серы в лагунных условиях. К ним относятся аутигенные минералы — пелитоморфный кальцит, первичная скрытокристаллическая сера; аллотигенные минералы — кварц, глинистые минералы, полевые шпаты, темноцветные минералы, вулканическое стекло, халцедон, глауконит, слюды.

2. Комплекс аутигенных минералов, возникших одновременно с образованием вторичного кальцита и вторичной серы (вторичных руд) в процессе позднего диагенеза. К таким минералам относятся вторичный кальцит, вторичная явнокристаллическая сера, целестин, барит, кварцин, кварц, пирит и частично вторичный гипс.

Детальное минералогическое изучение, подкрепленное химическими анализами, позволило составить характеристику минералов, слагающих известняки, и установить их количественные соотношения (табл. 3).

Таблица 3

Минеральный состав известняков Роздольского месторождения

Минералы	Осерненные известняки		Неосерненные известняки							
	со всеми агрегатами различной степени серы	с первичной тонкорассеянной серой	покрывающие рудную залежь	из линзы внутри рудной залежи	близ выклинивания рудной залежи					
	№45	№ 419	№ 362	№310	№ 22					
Кальцит	65,0	68,1	94,67	95,5	94,68					
Сера	29,6	24,6	0,09	0,05	0,12					
Гипс	0,50	0,44	0,74	0,85	1,00					
Барит	0,30	0,24	0,21	0,15	0,86					
Целестин	0,39	0,31	0,17	0,20	0,12					
Кварц	0,26	0,33	0,35	0,35	0,30					
Халцедон			0,03	0,01	0,03					
Вулканическое стекло			0,01	Ед. зерна	Ед. зерна					
Полевые шпаты	Ед. зерна	—	0,01	Ед. зерна	Ед. зерна					
Глауконит	0,05	0,01	0,03	0,03	0,01					
Гранат, циркон, рутил, пироксен, турмалин	0,01	Ед. зерна	Ед. зерна	Ед. зерна	Ед. зерна					
Биотит, мусковит	0,01	Ед. зерна	—	—	—					
Пирит	0,07	0,05	0,08	0,03	0,10					
Гидроокислы железа						3,80	5,84	3,61	2,83	2,77
Глинистые минералы										

Табл. 3 показывает, что по минеральному составу все три разновидности известняков незначительно отличаются друг от друга (не считая концентрации серы в осерненных известняках). Различие состоит лишь в обогащенности глинистым материалом осерненных известняков, особенно известняков с первичной тонкорассеянной серой. Приводим краткую характеристику некоторых минералов, слагающих известняки.

Вторичный кальцит. Химический состав вторичных кальцитов характеризуется данными, приведенными в табл. 4.

Таблица 4

Химический состав вторичного кальцита из неосерненных известняков

Компоненты	Кальцит из полос в неосерненном известняке	Кальцит натечный в неосерненном известняке	
	№ 309*	№ 77*	№ 177**
SiO ₂	0,66	1,98	1,63
TiO ₂	—	—	0,04
Al ₂ O ₃	0,36	0,37	0,03
Fe ₂ O ₃	—	0,13	—
FeO	—	—	0,04
CaO	54,72	53,50	53,47
MgO	0,50	0,62	0,65
MnO	0,02	0,02	0,10
BaO	0,04	Следы	0,05
SrO	0,39	0,10	0,17
Na ₂ O	0,08	0,10	0,07
K ₂ O	—	—	0,10
CO ₂	42,56	41,8	42,57
SO ₃	0,69	0,72	0,74
H ₂ O-	0,06	0,08	0,16
П.п.п.	—	—	—
Сумма	100,08	99,42	99,82
Н.о.	2,6	3,5	2,8

* Химические анализы проведены в Проблемной лаборатории геологического факультета Львовского университета. Аналитик Л. А. Кулева.

** Химический анализ сделан в лаборатории ИОНХ АН УССР, Одесса. Аналитики Ф. Е. Бекман, А. Д. Лагутина.

Присутствие в кальците SiO₂ можно объяснить как механическими примесями, так и новообразованиями кварца и кварца. Содержание минеральных примесей во вторичных кальцитах значительно ниже, чем в известняках. Результаты анализов солянокислых вытяжек из вторичных кальцитов (табл. 5) показывают, что в них находится столько же MgO и MnO, сколько и в обычных (не афанитовых) известняках и, следовательно, вторичная кальцитизация не могла быть причиной изменения концентрации магния и марганца, как это наблюдается в афанитовых известняках (табл. 2). Поскольку вторичный кальцит

заполняет трещины и пустоты, возникшие в уже литифицированных известняках, то он, несомненно, должен быть отнесен к образованиям позднего диагенеза.

Глинистые минералы. Их изучали в пелитовой фракции (менее 0,001 мм), выделенной из известняков. Химический состав этой фракции приведен в табл. 6.

Показатели преломления глинистых чешуек таковы: $N_g' = 1,568 - 1,570$; $N_p' = 1,555$. По совокупности результатов хими-

Таблица 5

Результаты анализов солянокислых вытяжек из вторичных кальцитов Роздольского месторождения

Компоненты	Вторичный кальцит неосерненного известняка		Вторичный кальцит осерненного известняка		
	из полос	натечный	из полос	из гнезд	из прожилков
	№ 309	№ 77	№ 950	№ 951	№ 952
CaO	54,35	53,95	16,27	19,50	11,85
MgO	0,50	0,62	0,28	0,27	0,18
FeO	—	—	—	—	—
MnO	0,05	0,05	0,01	0,02	0,01
SO ₃	0,70	0,71	2,19	1,29	1,08

Анализы проведены в Проблемной лаборатории геологического факультета Львовского университета. Аналитик Л. А. Кулева.

Таблица 6

Химический состав глинистой субстанции глин, рассеянных в известняках

Компоненты	Содержание, %	
	глины из осерненных известняков	глины из бессерных известняков
SiO ₂	49,76	51,76
Al ₂ O ₃	18,95	18,29
TiO ₂	0,72	0,65
Fe ₂ O ₃	5,98	2,65
FeO	—	1,80
MnO	0,04	0,02
CaO	0,56	0,42
MgO	2,92	2,66
K ₂ O	3,25	2,83
Na ₂ O	0,46	0,32
SO ₃	1,98	3,33
H ₂ O-	6,51	5,94
П.п.п.	8,32	9,12
Сумма	99,45	99,79

Химические анализы произведены лабораторией геологического факультета Львовского университета. Аналитик С. М. Цвик.

ческих, оптических, термических и рентгеноструктурных определений, приведенных в следующей главе, глинистые минералы представлены в основном гидрослюдами и менее монтмориллонитом.

Плагиоклаз обычно встречается в виде таблитчатых зерен, реже в виде угловатых обломков. В некоторых зернах имеются полисинтетические двойники. Показатели преломления плагиоклаза $Ng' = 1,545-1,553$; $Np' = 1,538-1,540$, что соответствует альбит-олигоклазовому ряду. Размер зерен $0,03-0,15$ мм.

Калишпат образует таблички размером $0,07-0,05$ мм. В некоторых зернах видна микроклиновья решетка. Показатель преломления $Ng' = 1,529$; $Np' = 1,524$.

Вулканическое стекло представлено угловатыми осколками, обычно прозрачными, иногда волнистыми. Размер зерен $0,05-0,08$ мм. Показатель преломления $N = 1,518 \pm 0,001$ характеризует кислый состав стекла.

Мусковит образует бесцветные удлиненные чешуйки размером $0,15-0,20$ мм, $Nm = 1,590 \pm 0,002$.

Пироксен представлен зеленоватыми зернами размером $0,06-0,08$ мм. Показатели преломления: $Ng' = 1,778 \pm 0,002$; $Np' = 1,758 \pm 0,02$. По значению показателей преломления его можно отнести к железистому авгиту.

Гранат — зерна изотропные, бесцветные и слабоокрашенные, с высоким рельефом, характеризуются изометричным обликом и величиной $0,05-0,07$ мм.

Гранулометрический анализ нерастворимого остатка, полученного растворением известняка в 2%-ной соляной кислоте, дал такие результаты (табл. 7).

Таблица 7

Гранулометрический состав нерастворимых остатков известняков Роздольского месторождения

Фракции, мм	Выход фракций, %			
	Неосерненный известняк		Неосерненный известняк из линзы внутри рудной залежи	Известняк с первичной тонкорассеянной серой
	№ 362	№ 695		
1,0 — 0,50	0,23	—	1,43	—
0,50 — 0,25	0,33	0,85	3,37	—
0,25 — 0,10	1,49	1,06	2,40	0,66
0,10 — 0,075	3,07	3,18	5,30	3,38
0,075 — 0,01	2,60			
< 0,01	92,28	94,90	87,5	95,96
	100,00	100,00	100,00	100,00

Основное место в нерастворимом остатке известняков занимает пелитовая фракция ($< 0,01$ мм), это прежде всего относится к осерненным известнякам. Бессерные известняки

отличаются повышенным содержанием псаммитового материала (фракция 0,1—1,0 мм) по сравнению с осерненными известняками. В общем подобный гранулометрический состав характерен для лагунных образований.

Несколько слов об особенностях распределения стронция и бария в известняках Роздольского месторождения. Единственным минералом стронция является целестин, а бария — барит. Мы установили две формы локализации стронция и бария в месторождении: концентрированные скопления целестина, а также барита в осерненных (значительно реже в бессерных известняках) и убогое, но широкое рассеяние этих элементов во всех разновидностях известняков и в других породах в виде изоморфной примеси в кальцитах. Сочетание этих двух форм локализации и определяет особенности распределения стронция и бария в месторождении. Концентрированные скопления целестина представлены согласными линзами и пластообразными залежами мощностью от 0,5 до 35 см, реже гнездами, главным образом в нижней части осерненных известняков. Скопления барита состоят из друз и щеток в эпигенетических пустотах, преимущественно в верхней части осерненных известняков и местами в неосерненных известняках.

Результаты химических анализов проб, отобранных из отдельных разновидностей известняков, позволяют судить о закономерностях распределения в них стронция и бария (табл. 8).

Таблица 8

Содержание стронция и бария в известняках Роздольского месторождения

Характеристика известняков	Количество химич. анализов	Содержание SrO, %			Содержание BaO, %		
		максимальное	минимальное	среднее	максимальное	минимальное	среднее
Осерненные известняки (известняковые серные руды)	496	6,69	0,04	0,9	1,04	Не обн.	0,14
Неосерненные известняки, покрывающие рудную залежь и в верхней части ее	55	0,86	0,04	0,20	1,15	Не обн.	0,15
Неосерненные известняки за контуром рудной залежи	35	0,55	0,01	0,09	0,10	Не обн.	0,02

Определение SrO и BaO выполнено в лаборатории ИОНХ АН УССР, Одесса.

Из данных табл. 8 видно, что прослеживается отчетливая дифференциация в концентрации стронция и бария по разновидностям известняков. Минимальная концентрация этих элементов наблюдается в известняках за контуром месторождения; в неосерненных известняках, покрывающих рудную залежь, содер-

Результаты определения содержания органического углерода и битумов в известняках Роздольского месторождения

№ проб	Характеристика проб	С _{орг.} % на породу	Органическое вещество, % на породу	Содержание битумов в породе, %			Степень битуминизации органического вещества, %			Остаточное органическое вещество
				хлороформенный битум „А“	спиртобензольный битум „А“	сумма битумов хлороформенного и спиртобензольного	хлороформенный битум	спиртобензольный битум	сумма битумов хлороформенного и спиртобензольного	
418	Известняк с явнокристаллической серой (Южный участок)	0,16	0,210	0,031	0,070	0,101	14,80	33,30	48,10	51,90
20	То же (Северный участок)	0,077	0,102	0,026	0,018	0,044	25,50	17,60	43,10	56,96
	”	0,090	0,120	0,021	0,0325	0,0535	17,50	27,00	44,50	55,50
419	Известняк с тонкорассеянной серой (Южный участок)	0,16	0,213	0,053	0,102	0,155	24,90	47,90	72,80	27,20
21	То же (Северный участок)	0,086	0,114	0,024	0,043	0,067	21,10	37,70	58,80	41,20
	”	0,097	0,129	0,024	0,0403	0,0643	18,60	31,20	49,80	50,20
571	Известняк со сплошной скрытокристаллической серой (Южный участок)	0,21	0,280	0,037	0,075	0,112	13,20	26,80	40,00	60,00
22	То же (Северный участок)	0,073	0,097	0,019	0,056	0,075	19,60	49,10	68,70	31,30
	”	0,103	0,137	0,020	0,0412	0,0612	14,60	30,00	44,60	55,40
	Среднее по осерненным известнякам	0,117	0,155	0,032	0,052	0,084	18,90	33,40	52,30	47,70
695	Неосерненный известняк, покрывающий рудную залежь	0,26	0,350	0,059	0,125	0,184	16,90	35,70	52,60	47,40
350	Неосерненный известняк, афанитовый, покрывающий рудную залежь	0,17	0,23	0,077	0,090	0,167	33,50	39,10	72,60	27,40
	Среднее по неосерненным известнякам	0,22	0,29	0,068	0,107	0,175	25,20	37,40	62,60	37,40
	Среднее по осерненным и неосерненным известнякам	0,135	0,18	0,036	0,063	0,099	20,0	34,10	54,10	45,90

Анализы произведены в лаборатории УкрНИГРИ.

жание их несколько выше. Максимальная концентрация стронция и бария устанавливается в осерненных известняках. Это объясняется тем, что концентрированные скопления целестина и барита связаны с процессами аутигенного минералообразования и, в частности, с отложением вторичной серы, о чем речь будет идти ниже.

Материалы о содержании и характере органических соединений, находящихся в известняках, представлены в табл. 9.

Отмечается в известняках низкое содержание органического вещества и отсутствие локальных концентрированных его скоплений. Прослеживается повышенное содержание органического вещества и битумов в неосерненных известняках: Среднее содержание органического вещества в осерненных известняках — 0,155%, в неосерненных — 0,29%, среднее содержание битумов — соответственно 0,084% и 0,175%. В этих разновидностях известняков близки отношения связанного (спиртобензольного) битума «С» к восстановленному (хлороформенному) битуму «А» (1,6 и 1,5). Несколько отличается степень битуминизации органического вещества: в осерненных известняках — 52% и в неосерненных — 62% при среднем значении 54%.

Таким образом, в известняках не обнаружены следы активного проникновения органики из нефтяных месторождений Предкарпатья в толщу пород Роздольского месторождения ни в настоящее время, ни в прошлом, ибо в противном случае неизбежно сохранились бы изолированные реликты концентрированных скоплений органики.

Изотопный состав углерода известняков Роздольского месторождения

Наши данные показывают, что и осерненные, и обычные бессерные известняки в одинаковой мере обогащены легким изотопом углерода, а афанитовые известняки — тяжелым изотопом углерода, по изотопным соотношениям они приближаются к морским известнякам (табл. 10).

Следует учитывать, что осерненные и обычные бессерные известняки подвергнуты значительной вторичной кальцитизации, данные табл. 10 отражают суммарный изотопный состав углерода известняков и вторичных кальцитов. Но вторичный кальцит по изотопному составу углерода не отличается от известняков, и поэтому нет оснований считать облегченность углерода известняков следствием вторичной кальцитизации, как утверждает Д. П. Бобровник (1964, 1965), хотя этот вопрос заслуживает дальнейшего исследования. Большой разброс значений δC^{13} в известняках не может быть следствием переменного содержания в них глин с примесью морского карбоната, как об этом пишет Г. П. Мамчур (1968), ибо содержание глинистого материала в известняках невелико и довольно постоянно (табл. 3).

Средние показатели изотопного состава углерода известняков Роздольского серного месторождения

Характеристика пород	Количество определений	Данные определения изотопного углерода δC^{13} , ‰		
		минимальные	максимальные	средние
Осерненные известняки	21	-3,1	-5,5	-5,0
Неосерненные (покрывающие и законтурные) известняки	51	-1,1	-5,4	-4,2
Неосерненные афанитовые известняки	13	-0,8	-1,9	-1,4
Вторичные кальциты	6	-4,4	-5,5	-5,1
Покрывающие глины	13	-0,3	-1,3	-0,7

Определения произведены в проблемной лаборатории геологического факультета Львовского университета.

Особое внимание привлекают афанитовые неосерненные известняки, приближающиеся по содержанию δC^{13} к морским известнякам и карбонатам покрывающих глин, которые, безусловно, относятся к морским образованиям. Эти обстоятельства, а также положение в разрезе и своеобразии химического состава афанитовых известняков (обогащенность магнием и марганцем) дают основания отнести их к морским хемогенным образованиям, возникшим в прибрежной части и в мелких заливах тортонских лагун, где, по-видимому, не было сероводородного заражения.

Физические свойства известняков

Представление о пористости, проницаемости и объемном весе различных типов известняков Роздольского месторождения дает табл. 11.

Естественно, приведенные в таблице данные характеризуют не первичные, а вторичные пористость и проницаемость известняков, ибо они существенно преобразованы процессами гидрогенного метаморфизма — перекристаллизацией, вторичной кальцитизацией, переотложением и перекристаллизацией серы, окислением и выщелачиванием. В современном виде известняки отличаются низкой пористостью и практически непроницаемы. Наименьшая пористость наблюдается у афанитовых известняков, что еще раз подчеркивает их принадлежность к особой фациальной разновидности. Любопытно, что наибольшая пористость наблюдается у известняков с первичной серой. Объяснить это явление затруднительно, возможно, оно связано с меньшим

Результаты определения некоторых физических параметров известняков Роздольского месторождения

Разновидность известняков	Количество определений	Пористость открытая			Объемный вес			Проницаемость, мдарси
		минимальная	максимальная	средняя	минимальный	максимальный	средний	
Осерненные известняки в целом	8	0,94	2,78	2,84	2,28	2,47	2,34	<0,1
Известняки с первичной тонкорассеянной серой	7	2,20	8,56	5,64	2,20	2,44	2,30	<0,1
Известняки с первичной сплошной скрытокристаллической серой	8	1,55	8,46	4,00	2,04	2,56	2,29	<0,1
Неосерненные известняки	12	1,47	4,83	2,90	2,39	2,69	2,54	<0,1
Афанитовые неосерненные известняки	1			1,97			2,56	<0,1

Определения производились в лаборатории физики пласта УкрНИГРИ.

проявлением в этих рудах указанных выше процессов гидрогенного преобразования, вследствие чего в них в большей мере сохранились первичные свойства осадочных образований. И действительно, руды с первичной серой наименее перекристаллизованы.

Следовательно, осерненные и обычные не афанитовые бессерные известняки близки по минеральному и химическому составу, по составу минеральных примесей, по изотопному составу углерода, структурам, текстурам и физическим свойствам, что позволяет сделать вывод об общности условий их образования.

Осерненные и бессерные (не афанитовые) известняки по условиям залегания, морфологии и строению залежей, структурным и текстурным особенностям, характеру распределения первичной серы можно отнести к лагунным образованиям, возникшим одновременно с осадконакоплением путем микробиологического разложения сульфатных соединений в донных илах, чем и объясняется необычный для морских образований облегченный изотопный состав углерода.

Афанитовые известняки по соотношению изотопов углерода, по положению в разрезе и по особенностям химического состава и структур можно отнести к морским хемогенным образованиям мелких заливов и прибрежных частей лагун.

Отсутствие серы в неосерненных известняках нельзя объяснить особенностями их химического и минерального состава, структур и физических свойств, так как все эти показатели одинаковы или близки для осерненных и неосерненных (не афанитовых) известняков.

Проявление вторичной кальцитизации в осерненных и неосерненных известняках аналогично, что свидетельствует об общности процессов кальцитизации в них и о более широком развитии этих процессов, нежели процессов сероотложения (в том числе первичного), а это в свою очередь может служить доказательством обособленности процессов кальцитизации и первичного сероотложения.

Глава 2

глины

Глины широко распространены в Роздольском месторождении и по условиям локализации могут быть разделены на такие разновидности.

1. Глины, покрывающие рудовмещающий известняковый горизонт.

2. Глины, представленные прослоями в горизонте неосерненных известняков, покрывающих рудную залежь.

3. Глины, сингенетичные осерненным известнякам, образующие прослой и линзы в рудной залежи.

4. Глины, заполняющие древние карстовые полости в бессерных и осерненных известняках.

5. Глины, рассеянные в массе осерненного и бессерного известняка.

6. Мергели и бентонитовые глины, образующие прослой в толще покрывающих глин.

Все глинистые породы месторождения содержат в различных количествах карбонатный материал, по этому признаку можно выделить известковые глины, глинистые мергели и мергели. По минеральному составу глинистая часть этих пород довольно монотонна, особое положение занимают лишь бентонитовые глины.

Глины, покрывающие известняковый горизонт, образуют непрерывную толщу мощностью от 10 до 50 м; максимальная мощность наблюдается на Северном участке, минимальная — на Южном. На некоторых участках кровля покрывающей глинистой толщи интенсивно эродирована, местами глины полностью удалены эрозией и четвертичные отложения залегают непосредственно на известняках. Такая картина наблюдается в юго-восточной части Южного участка месторождения. Здесь особенно интенсивно проявились процессы карстообразования, захватившие не только известняковый пласт, но и подстилающую гипсоангидритовую толщу. В толще покрывающих глин прослеживаются сравнительно выдержанные слои мергелей мощностью от 5 до

20 см, липарито-дацитовых туфов — от 5 до 30—40 м и бентонитовых глин. Самородная сера в этой толще отсутствует.

Глины, залегающие в рудной залежи, образуют прослои и линзы мощностью от 1—2 до 20—30 см, согласные с общим напластованием известняков. Контакты глинистых прослоев всегда резкие, идущие по плоскостям слоистости в известняках. На выклинивании по простираанию прослои и линзы глин часто образуют пачки тонких (2—10 мм) пропластков, во всех случаях согласных со слоистостью в известняках. В этих глинах наблюдается отчетливая правильная слоистость, отдельность в них тонкоплитчатая и реже щебенчатая.

Таким образом, морфология и условия залегания скоплений глин в осерненных известняках первично отвечают седиментационным образованиям и трудно совместимы с представлениями о метасоматических телах. Глины из прослоев в рудной залежи отличаются повышенным содержанием серы по сравнению с другими разностями. В них распространена первичная сера, главным образом тонкорассеянной разности, образующая вкрапленные поля и мелкие гнезда и линзочки; реже прослеживается сплошная скрытокристаллическая сера. Вторичная явнокристаллическая сера встречается чрезвычайно редко и образует тонкие прожилки и связанные с ними мелкие гнезда. В рассматриваемых глинах наблюдаются тонкие (1—5 мм) прослои и линзы мергеля, аналогичного мергелям в покрывающей глинистой толще.

Глины в неосерненных известняках, перекрывающих рудную залежь, представлены сравнительно выдержанными слоистыми прослоями мощностью от 5 до 25 см и реже — линзами. В этих глинах изредка можно наблюдать мелкие выделения первичной сплошной скрытокристаллической и вторичной явнокристаллической серы.

Глины в древних карстах, развитых в известняках, выходят под покрывающие глины, которые без изменения состава и условий залегания переходят в глины, выполняющие карсты (рис. 5). Глины из древних карстов имеют отчетливую слоистость, согласную со слоистостью покрывающих глин, не содержат примеси песков и галечников, в них можно наблюдать только обломки, обычно округлые, известняков. Самородной серы практически нет, лишь очень редко встречаются мелкие (1—5 мм) лепешкообразные скопления первичной сплошной скрытокристаллической серы, местами образующие линейно вытянутые цепочки.

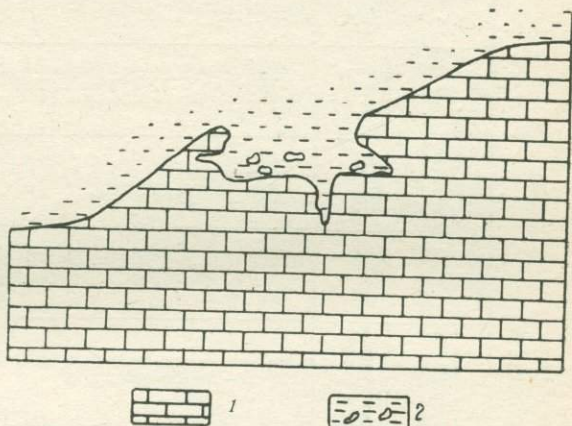
Глины, рассеянные в известняках, хорошо наблюдаются под микроскопом. В большинстве случаев глина распределена в массе известняка довольно равномерно, в виде тончайших частиц, что придает известнякам темно-серый или буровато-коричневый цвет. Однако бывает и неравномерное распределение глинистого вещества в виде вытянутых, округлых и овальных пятен и полос либо неотчетливо выраженных слоев. Глинистое вещество об-

разуется также веретенообразные ступки, которые располагаются прерывистыми полосами, придавая известняку пятнистый и полосчатый вид.

Концентрированные скопления серы наблюдаются в прослоях сингенетических глин в рудной залежи. Распределение серы в них крайне неравномерное, что видно из следующих данных: на Южном участке месторождения содержание серы в этих глинах колеблется от 0,29 до 25,5%, среднее — 14% (по 47 пробам); на

Рис. 5. Древний карст в неосерненном известняке:

1 — известняк неосерненный; 2 — слоистая глина, заполняющая карст. В глинах содержатся округлые обломки неосерненного известняка.



Центральном участке — от 2 до 25%, среднее — 13% (по 14 пробам) и на Северном участке — от 1,9 до 27%, среднее — 6,5% (по 12 пробам). В остальных разностях глин сера встречается спорадически и среднее содержание ее находится в пределах 0,1—0,2%.

Результаты химических анализов выделенных разностей глинистых пород приведены в табл. 12. Для лучшей сопоставимости анализы осерненных глин из рудной залежи пересчитаны на бессерную породу.

Результаты анализов показывают, что глины из прослоев в рудной залежи отличаются от остальных разностей, помимо высокой серонасыщенности, повышенной карбонатностью и сниженным содержанием кремнезема, глинозема и железа. Различия между глинами из неосерненных известняков, древних карстов и покрывающей толщи незначительны, но намечается тенденция к понижению карбонатности глин вверх по разрезу. По существующей классификации глинисто-карбонатных пород глины из рудной залежи относятся к переходным от глинистых мергелей к известковистым глинам, остальные разновидности — к группе известковистых глин. Общей чертой для всех глинистых пород месторождения является резкое преобладание калия над натрием, что свидетельствует об однородности глинистой субстанции.

Химический состав различных типов глин Роздольского месторождения

Компоненты	Прослои осерненных сингенетических глин						Прослои бессерных глин в неосерненных известняках			Глины из древнего карста		Глины, покрывающие сероносный пласт. Средняя проба № 426
	Частная проба № 66		Частная проба № 68		Средняя проба № 425		проба № 135	проба № 110	средняя проба № 427	проба № 115	проба № 119	
	общий состав	пересчет на бессерную породу	общий состав	пересчет на бессерную породу	общий состав	пересчет на бессерную породу						
SiO ₂	37,60	40,0	35,08	37,5	27,60	33,2	42,10	44,12	39,40	48,85	45,94	41,60
TiO ₂	0,31	0,3	0,29	0,3	0,36	0,4	0,37	0,36	0,60	0,44	0,38	0,46
Al ₂ O ₃	11,40	12,1	10,63	11,3	9,81	11,8	12,37	11,05	13,40	12,58	11,82	12,51
Fe ₂ O ₃	4,60	4,8	4,20	4,6	2,79	3,4	4,70	5,57	4,82	5,94	5,58	4,79
CaO	16,70	17,7	15,56	16,6	16,25	18,4	12,50	10,31	13,94	8,73	8,20	12,71
MgO	2,51	2,6	2,34	2,5	1,66	2,0	2,63	2,52	2,40	3,16	2,97	3,11
MnO	0,19	0,2	0,18	0,2	0,17	0,2	0,82	0,79	0,25	0,22	0,19	0,44
SrO	0,07	0,1	0,07	0,1	0,08	0,1	0,07	0,07	0,15	0,08	0,08	0,11
BaO	0,16	0,2	0,16	0,2	0,13	0,2	0,17	0,16	0,21	0,14	0,13	0,18
Na ₂ O	0,74	0,8	0,69	0,7	0,31	0,4	0,40	0,39	0,44	0,24	0,23	0,47
K ₂ O	3,40	3,6	3,17	3,4	1,19	1,4	2,10	2,40	2,15	1,93	1,82	1,92
CO ₂	10,85	12,4	10,11	10,9	11,98	13,2	9,50	8,77	9,57	6,87	6,46	9,72
SO ₂	1,45	1,5	4,69	5,0	2,10	2,4	0,98	2,77	1,39	0,98	3,28	0,25
S	6,61	—	5,05	—	16,21	—	0,12	0,12	0,20	0,10	0,10	0,19
—H ₂ O	—	—	6,38	6,7	4,24	5,0	5,60	6,28	4,24	—	6,00	4,56
П.п.п.	3,49	3,7	—	—	6,08	7,3	5,87	4,43	4,71	9,58	6,66	4,97
Сумма	100,08	100,0	98,60	100,0	100,96	99,04	100,30	100,11	97,87	99,84	99,84	97,99
Карбонатность		27,2		24,9		30,1	21,5	19,9	21,75	15,60	14,7	22,1

Химические анализы произведены лабораторией геологического факультета Львовского университета. Аналитик С. М. Цвик.

Расчет результатов химических анализов, а также изучение нерастворимых остатков из рассматриваемых глин минералогических методами позволили установить полный минеральный состав и количественные соотношения минералов в этих глинах (табл. 13).

Таблица 13

Минеральный состав глин

Минералы	Количественные соотношения минералов, %		
	Глины из прослоев в рудной залежи. Проба № 66	Глины из прослоев в неосернистом известняке. Проба № 135	Глины из древнего карста. Проба № 115
Кальцит	24,59	21,10	14,55
Сера	6,61	0,12	0,10
Гипс	2,30	1,42	1,44
Барит	0,24	0,28	0,21
Целестин	0,12	0,12	0,14
Кварц	0,20	0,38	0,56
Полевые шпаты	0,12	2,34	2,26
Вулканическое стекло	0,32	0,14	
Халцедон	—	—	0,29
Глауконит	0,18	0,27	
Гранат, циркон, рутил, пироксен, амфибол, турмалин	0,02	0,01	0,01
Пирит	0,32	0,26	0,05
Гидроокислы железа	0,02	—	0,03
Биотит, мусковит	0,07	—	—
Глинистые минералы	64,88	73,56	80,36
	100,00	100,00	100,00

В глинах наблюдается тот же комплекс аллотигенных и аутигенных минералов, что и в известняках, причем содержание аллотигенных минералов в глинах выше, аутигенных ниже, чем в известняках. Это видно по соотношению таких минералов, как полевые шпаты, вулканическое стекло и другие, содержание которых в глинах почти в 10 раз выше, чем в известняках. Группа глинистых минералов, естественно, занимает первое место в составе глин. В нее, кроме собственно глинистых минералов, входят гидроокислы железа, тонкодисперсный кремнезем и органическое вещество.

Все разности глинистых пород месторождения (не освобожденных от карбонатов) подвергнуты гранулометрическому анализу, в результате которого обнаружилось следующее: выход фракции более 0,01 мм находится в пределах 25—47%, средний — 35%, выход фракции — 0,01—0,001 мм колеблется от 48—65%, средний — 56%, выход фракции 0,001 мм варьирует от 4 до 14%, средний — 8,8%. Результаты анализа показывают, что глинистые породы Роздольского месторождения можно отнести к

алевролитовой группе, по классификации М. Ф. Викуловой (1952). От мелких (+0,01 мм) к тонким (-0,001 мм) фракциям отмечается закономерное повышение нерастворимого остатка (от 49 до 82%) и снижение содержания серы.

Химический анализ прослоев из покрывающих глин (табл. 14) показывает правильность отнесения пород, слагающих эти прослои, к мергелям (проба 428) и бентонитовым глинам (проба 527).

Таблица 14

Химический состав мергеля и бентонитовой глины из прослоев в покрывающей глинистой толще

Химические соединения	Мергель. Проба № 428	Бентонитовые глины		
		Роздольское месторождение. Проба № 527	Гора Кортуновья, окрестности г. Львова	Асканит
SiO ₂	24,68	55,92	56,10	51,04
TiO ₂	0,32	0,44	0,20	0,25
Al ₂ O ₃	7,88	15,16	18,56	16,86
Fe ₂ O ₃	2,56	3,34	0,57	3,29
FeO	—	—	0,57	—
MnO	1,09	0,08	0,02	0,04
CaO	30,58	2,85	2,31	1,00
MgO	2,60	2,42	1,87	4,71
BaO	0,26	Не обн.	—	—
SrO	0,07	Не обн.	—	—
K ₂ O	1,06	0,60	1,22	0,50
Na ₂ O	0,39	0,31	0,40	0,65
SO ₃	0,37	3,50	—	—
CO ₂	23,94	Не обн.	—	—
S	0,22	0,51	—	—
-H ₂ O	2,56	10,24	12,14	14,68
+H ₂ O	—	—	6,35	6,87
П.п.п.	0,83	4,99	—	—
Сумма	99,41	100,36	100,39	99,89
Молекулярные отношения SiO ₂ : R ₂ O ₃		5,5	5,0	

Сравнение химического состава бентонитовых глин из других месторождений (Ю. Ф. Пекун, 1956) с составом роздольских глин обнаруживает в последних типичные черты бентонитовых глин монтмориллонитового состава. Роздольским бентонитовым глинам свойственны высокое содержание SiO₂ и H₂O- и низкое содержание щелочей, что характерно для монтмориллонитов. Молекулярное отношение SiO₂ : Al₂O₃, равное 5,5, несколько выше, чем в типичных монтмориллонитах, что, по-видимому, объясняется примесью тонкодисперсного кварца. По химическому составу бентонитовые глины резко отличаются от всех остальных глин Роздольского месторождения, что естественно, так как глинистая часть последних представлена в основном гидрослюдами.

Отсутствие в бентонитовых глинах стронция и бария можно объяснить отсутствием в них карбонатов кальция, с которыми изоморфно связана основная часть этих элементов, о чем говорится ниже.

Следует отметить, что хотя мергели отличаются повышенным содержанием кальция по сравнению с осерненными сингенетическими глинами, сера в них отсутствует; это свидетельствует о независимости сероотложения от карбонатности глинистых пород.

Для установления характера распределения стронция и бария в глинах мы провели специальные опробования и аналитические работы, результаты которых представлены в табл. 15.

Таблица 15

Содержание стронция и бария в глинах
Роздольского месторождения

Характеристика пород	Количество химических анализов	Содержание SrO, %			Содержание BaO, %		
		максимальное	минимальное	среднее	максимальное	минимальное	среднее
Глины, покрывающие рудную залежь	42	0,11	0,01	0,05	0,26	Не обнаружены	0,04
Глины из прослоев в осерненном известняке	75	2,52	0,04	0,33	0,25	Не обнаружены	0,02

Определения SrO и BaO выполнены в лаборатории ИОНХ АН УССР, Одесса.

В покрывающих глинах содержание стронция и бария наименьшее, значительно уступает содержанию в известняках. В глинах из прослоев в рудной залежи содержание стронция повышается, но содержание бария остается таким же низким, как в покрывающих глинах.

Данные о содержании и характере органического вещества в глинах приведены в табл. 16. В глинах отмечается более высокое содержание и общего органического вещества (в шесть раз), и битумов (в два раза) по сравнению с известняками. Однако степень битуминизации органического вещества в глинах в два раза ниже, чем в известняках.

Для более полной характеристики глин Роздольского серного месторождения приводятся данные об объемном весе, пористости и проницаемости этих пород (табл. 17). Эти данные показывают, что роздольские глины отличаются пониженной пористостью по сравнению с глинами других регионов. Проницаемость глин менее 1 мдарси, по существующей классификации они могут быть отнесены к практически непроницаемым. Приведенные материалы свидетельствуют о том, что сероносные глины из рудной залежи и бессерные покрывающие глины по физическим свойствам идентичны и, следовательно, различие в их серонасыщенности

Таблица 16

Результаты определения содержания органического углерода и битумов в глинах Роздольского месторождения

№ проб	Характеристика пород	Сорг, % на породу	Органическое вещество, % на породу	Содержание битумов в породе, %			Степень битуминизации органического вещества, %			
				хлороформный битум "А"	спиртобензольный битум "С"	сумма битумов хлороформного и спиртобензольного	хлороформный битум	спиртобензольный битум	сумма битумов хлороформного и спиртобензольного	остаточное органическое вещество
426	Глина, покрывающая рудную залежь (Южный участок)	0,72	0,957	0,092	0,107	0,199	9,6	10,6	20,2	79,8
517										
24	Глина из прослоев в рудной залежи (Северный участок)	0,79	1,057	0,106	0,103	0,209	10,0	9,8	19,8	80,2
226										
	Среднее	0,68	0,908	0,093	0,125	0,218	10,2	14,6	24,8	75,2

Анализы произведены в лаборатории УкрНИГРИ.

Таблица 17

Результаты определения некоторых физических параметров глин Роздольского месторождения

№ проб	Характеристика проб	Объемный вес	Пористость открытая, %	Проницаемость, мдарси
425/1	Прослой глины в осеренном известняке	2,09	14,66	Менее 1
425/2		2,10	12,41	
425		1,88	19,34	
	Среднее	2,02	12,1	Менее 0,1
426/1	Глина, покрывающая се-роносные известняки	2,09	15,32	Менее 1
426/2		2,09	12,75	
3573/2р		2,06	8,25	
3644/1р	"	1,86	23,43	"
	Среднее	2,02	12,4	"
3573/1-ф	Прослой мергеля в покрывающей глине	1,97	20,41	"
3573/3р		1,93	23,85	
3593/1р		2,05	16,39	
	Среднее	1,98	20,21	

не может быть обусловлено неодинаковой доступностью для проникновения минерализованных вод или других носителей серы. Независимость сероотложения от физических свойств пород подтверждается также тем, что прослой мергелей, отличаясь повышенной пористостью, не содержат серы.

Для изучения состава глинистых минералов из глин получена глинистая субстанция путем их декарбонатизации (растворением в 2%-ной HCl), удаления серы (растворением сульфидом натрия) и выделения фракции менее 0,001 мм с помощью седиментационного анализа нерастворимого остатка. Результаты седиментационного анализа представлены в табл. 18.

Таблица 18

Гранулометрический состав глин, освобожденных от карбоната, (%)

Фракции, мм	Глина из прослоев в осерненном известняке		Глина из прослоев в неосерненном известняке		Глина из древнего карста	Глина, покрывающая серосный пласт
	проба № 66	средняя проба № 425	проба № 135	средняя проба № 427	проба № 115	средняя проба № 426
>0,01	39,5	33,3	75,3	13,9	76,6	13,4
0,01—0,001	38,5	46,0		49,9		46,0
<0,001	22,0	20,7		24,7		36,2
Среднее	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Для глин, освобожденных от карбонатов, характерно повышенное по сравнению с исходными глинами содержание тонких пелитовых и алевролитовых разностей, что дает основание отнести их, по классификации М. Ф. Викуловой (1952), к алевролитистой разности.

Фракции менее 0,001 мм, представляющие глинистую субстанцию, подверглись химическому анализу, результаты которого приведены в табл. 19.

Из таблицы видно, что наблюдается закономерное и резкое преобладание калия над натрием, магния над кальцием, что свойственно гидрослюдистым глинам. Значения молекулярных отношений $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$, которые в исследованных пробах колеблются в пределах 4,5—5,5, заметно повышены по сравнению с гидрослюдами. Содержания низкотемпературной воды указывают на присутствие примеси монтмориллонита, а также тонкодисперсного кремнезема, по М. Ф. Викуловой (1952).

Показатели преломления глинистых чешуек, измеренные по методу М. Ф. Викуловой, таковы:

глина из прослоев в осерненном известняке (проба № 425)
 $Ng' = 1,568-1,570$; $Np' = 1,555$;

Химический состав глинистой субстанции (фракции менее 0,001 мм) различных типов глин Роздольского месторождения (Все глины освобождены от карбоната, глина в пробах № 66, 149, 695 освобождена от серы)

Химические соединения	Прослой глин в рудной залежи		Глина из прослоев в неосерненном известняке. Проба № 135	Глина из древнего карста. Проба № 115	Глина, покрывающая сероносный пласт. Проба № 426	Глина, рассеянная в массе осерненного известняка. Проба № 149	Глина, рассеянная в массе неосерненного известняка. Проба № 695
	Средняя проба № 425	Частная проба № 66					
SiO ₂	53,40	50,04	50,72	53,58	54,46	49,76	51,76
TiO ₂	0,80	0,52	0,79	0,80	0,68	0,72	0,65
Al ₂ O ₃	17,35	18,17	15,65	17,20	16,74	18,95	18,29
Fe ₂ O ₃	4,79	5,19	7,00	3,48	4,80	5,98	2,65
FeO	—	—	—	—	—	—	1,80
MnO	0,06	0,04	0,34	0,32	0,04	0,04	0,02
CaO	1,46	0,40	0,60	0,90	1,42	0,56	0,42
MgO	2,96	3,32	2,34	3,10	3,21	2,92	2,66
BaO	0,10	—	0,14	0,15	0,11	—	—
SrO	—	—	—	—	—	—	—
K ₂ O	2,95	2,33	3,20	3,09	2,61	3,25	2,83
Na ₂ O	0,26	0,36	0,45	0,55	0,25	0,46	0,32
SO ₃	0,78	1,44	1,20	0,85	0,07	1,98	3,33
CO ₂	—	—	—	—	—	—	—
S	1,15	—	0,1	0,06	0,12	—	—
—H ₂ O	6,64	8,99	8,96	7,78	7,74	6,51	5,94
П.п.п.	7,75	8,92	9,40	8,51	8,13	8,32	9,12
Сумма	100,45	99,72	99,82	100,89	100,38	99,45	99,79

Химические анализы произведены лабораторией геологического факультета Львовского университета. Аналитик. С. М. Цвик.

глина из древних карстов (проба № 115) $Ng' = 1,558$; $Np' = 1,550$;

глина, покрывающая сероносный пласт (проба № 426) $Ng' = 1,561$, $Np' = 1,546$ (Н. М. Даценко, 1969).

Полученные константы дают основания отнести исследуемые глины к существенно гидрослюдистым.

Кривые нагревания довольно однородны и характеризуют в целом монотонный состав глин. На термограммах отмечены следующие эндотермические эффекты. Первый низкотемпературный эндоэффект с максимумом при 120—130° С соответствует выделению межслойной воды. Второй эндотермический эффект имеет максимум в пределах 540—570° С, при этом происходит потеря конституционной воды. Обычно гидрсланцам свойственно то, что второй эндотермический эффект интенсивнее первого. В данном случае первая реакция выражена сильнее, чем вторая. Это, быть может, связано с присутствием монтмориллонита в виде механической примеси, а также в виде новообразований за счет замещения гидрослюды (М. Ф. Викулова, 1952). В то же время характерный для монтмориллонита эндотермический пик при 710° С выражен на термограммах слабо. Третий

эндотермический эффект, при котором полностью разрушается структура гидрослюды, наблюдается при температурах 860—880° С.

В образце глины из прослоев в рудной залежи (проба № 425) следует отметить еще два экзотермических эффекта. Первый, при температуре 240° С, вероятно, вызван горением органического вещества. Второй, при температуре 920° С, связан с перекристаллизацией аморфных продуктов разрушения гидрослюды.

Кривые дегидратации соответствуют кривым нагревания. Повышенное по сравнению с типичным для гидрослюд выделение воды объясняется примесью монтмориллонитового компонента.

Таким образом, анализ кривых нагревания показывает, что исследуемые глины являются полиминеральными, в которых наряду с преобладающей гидрослюдой широко развит монтмориллонит. К аналогичному выводу приводят результаты дифрактометрического анализа. Интересно, что дифрактограммы отмечают в глинистых субстанциях преобладание монтмориллонита над гидрослюдой. Это вытекает из большей интенсивности пика 14 Å, характерного для монтмориллонита по сравнению с рефлексом 9,9 Å, свойственного гидрослюдам. При насыщении образцов глинистого вещества этилен-гликолем на дифрактограммах отмечается смещение первого пика от 14 до 17,7 Å, что, как известно, присуще монтмориллониту.

Полученные при помощи саморегистрирующего спектрофотометра СФ-2М кривые спектрального поглощения характеризуются высоким «дублетным» максимумом, расположенным в интервале длин волн от 560 до 580 нм, и слабо выраженным ионным максимумом около 670—680 нм. Из этих данных видно, что исследуемым глинам свойственны кривые поглощения типа *K* и только один образец 119 дает кривую *KM*. Кривые типа *K* характерны для каолиновых и гидрослюдистых глин, а *MK* для гидрослюдисто-каолино-монтмориллонитовых глин.

Электронно-микроскопическое изучение показывает, что значительная часть глинистой субстанции состоит из гидрослюды, среди которой отмечаются скопления монтмориллонита. Гидрослюда характеризуется угловатыми, изометричными и неправильной формы чешуйками с резкими или слабо размытыми контурами. Монтмориллонит представлен хлопьевидными сгустками с размытыми контурами и размещается среди чешуек гидрослюды.

Таким образом, по совокупности результатов химических, оптических, термических, рентгенометрических, спектрофотометрических и электронно-микроскопических определений глины Роздольского месторождения относятся к гидрослюдисто-монтмориллонитовым с переменными соотношениями между этими компонентами, но с преобладанием гидрослюды. В глинистой суб-

станции присутствуют тонкодисперсный кварц, гидроокислы железа и органическое вещество.

Для определения условий образования глин Роздольского месторождения необходимо дать результаты проведенных нами определений изотопного состава карбонатного углерода из главных разновидностей глин (табл. 20).

Таблица 20

Средние показатели изотопного состава карбонатного углерода из глин Роздольского серного месторождения

Характеристика пород	Количество определений	Результаты определения изотопного состава углерода δC^{13} , %		
		минимальные	максимальные	средние
Глины, покрывающие сероносные известняки	14	-0,3	-1,3	-0,7
Прослой мергелей в покрывающих глинах	4	-2,1	-2,5	-2,4
Прослой глин в неосерненных известняках	6	-1,5	-4,5	-2,9
Прослой глин в осерненных известняках	5	-2,8	-4,9	-3,5

Табл. 20 показывает, что вверх по разрезу наблюдается закономерное изменение изотопного состава углерода от облегченного ($\delta C^{13} - 3,5\%$) — в прослоях глин из рудной залежи — до утяжеленного ($\delta C^{13} - 0,7\%$) — в покрывающих глинах. По содержанию δC^{13} карбонаты в покрывающих глинах могут быть отнесены к типичным морским хемогенным образованиям, а карбонаты из прослоев глин в рудной залежи занимают промежуточное положение между морскими образованиями и микробиологическими, представленными в нашем случае известняками. Известно, что карбонаты в мергелях из покрывающих глин имеют облегченный, не морской углерод ($-2,4\%$), хотя мергели, безусловно, являются морскими образованиями.

Таким образом, все разновидности глин Роздольского месторождения имеют одинаковый минеральный состав и по степени карбонатности относятся к известковистым глинам, исключая глины из прослоев в рудной залежи, которые относятся к переходным разностям от глинистых мергелей к известковистым глинам. Намечается тенденция к повышению карбонатности глин вверх по разрезу.

Сероносными являются только глины из прослоев в рудной залежи, все остальные разновидности глин практически не содержат серы (содержание самородной серы 0,1—0,2%). Прослеживается независимость сероотложения в глинистых породах от степени их карбонатности, ибо в мергелях, отличающихся повышенным содержанием карбоната кальция, по сравнению

с осерненными глинами из рудной залежи сера практически отсутствует.

Осерненные глины из прослоев в рудной залежи и бессерные покрывающие глины по физическим свойствам, в частности по проницаемости, идентичны и, следовательно, одинаково неблагоприятны для проникновения минерализованных вод и для отложения в них серы эпигенетическим путем. Поэтому различия в серонасыщенности этих двух разновидностей глин трудно отнести за счет эпигенетических процессов и проще объяснить условиями первичного осадконакопления.

По изотопному составу углерода карбонаты в покрывающих глинах можно отнести к морским хемогенным образованиям, а карбонаты в осерненных глинах из рудной залежи и в бессерных глинах из неосерненных известняков, по-видимому, представляют смесь биогенного и хемогенного карбонатов.

Согласные, правильные, четко отграниченные прослои глин в известняках имеют все черты сингенетических им образований, их нельзя отнести к реликтам, сохранившимся ненарушенными при микробиологической редукции гипсов.

Покрывающие глины несогласно залегают на размытой поверхности известнякового горизонта, заполняя древние карстовые полости в известняках. Доказательством того, что глины из древних карстов являются возрастным и литологическим аналогом покрывающих глин и образовались в процессе нормальной седиментации, а не в процессе молодого карстообразования, служат такие факты: наличие нормальной слоистости глин в карстах, согласной со слоистостью в покрывающих глинах; отсутствие в них примеси четвертичных отложений (песков, галечников); близость минерального и химического состава; хорошая сохранность мелких (до 10 мм) пеллеципод *Chlamys elini* Z h i z h с очень тонкими раковинами.

Отсутствие серы в глинах из древних карстов, которые пространственно соприкасаются с обогащенными первичной серой прослоями сингенетических глин в осерненных известняках, невольно приводит к мысли о том, что первичная сера образовалась раньше, нежели глины из древних карстов, и, следовательно, покрывающие глины.

Глава 3

ГИПСОАНГИДРИТОВАЯ ТОЛЩА

Гипсоангидритовая толща подстилает сероносные и местами бессерные известняки Роздольского месторождения и несогласно залегают на кварцево-глауконитовых песчаниках нижнего тортона и песчаных мергелях верхнего мела (рис. 2). На севере и западе гипсоангидритовая толща выклинивается вдоль

границ месторождения, на юге она незначительно (1500 м) уходит за пределы его южного фланга, будучи перекрытой мощными (до 25 м) неосерненными известняками. В восточном направлении эта толща прослеживается на большой территории далеко за контуром месторождения, перекрываясь глинистой толщей косовской свиты и местами линзами маломощных неосерненных известняков, главным образом афанитовой разности. В западной части района, в 1700 м от контура месторождения, установлена изолированная линза гипсов, перекрытая неосерненными известняками (рис. 1). Мощность гипсоангидритовой толщи колеблется от 1 до 35 м.

Относительно условий образования гипсоангидритовой толщи Предкарпатья и соотношений ее с покрывающими известняками (осерненными и бессерными) существует несколько точек зрения. И. И. Алексенко (1967) относит сульфатную толщу к лагунным хемогенным образованиям, причем он полагает, что ангидриты возникли вследствие дегидратации гипса. По И. И. Алексенко, известняки образовались в результате расщепления сульфатных вод лагун до карбонатной стадии и постепенно согласно переходят в гипсы.

По Д. П. Бобровнику (1962), гипсоангидриты сформировались в лагунных условиях при регрессии моря, а известняки образовались также в лагунах, однако в условиях трансгрессии и постепенно через ритмолиты (чередование карбонатов и сульфатов) переходят в гипсоангидриты. М. Б. Рипун (1961) относит гипсоангидритовую толщу к седиментогенным образованиям и считает, что гипсы возникли в результате гидратации ангидритов. По С. К. Кропачевой (1970), гипсоангидриты являются хемогенными отложениями осолоняющегося в трансгрессивную стадию морского бассейна, в котором было сероводородное заражение, причем ею выделяются следующие генерации гипсов и ангидритов: первично отложившийся гипс; ангидрит, образовавшийся на ранних стадиях осадконакопления дегидратацией первичного гипса; гипс вторичный, возникший путем гидратации ангидритов. С. К. Кропачева считает, что нижняя часть гипсоангидритовой толщи образовалась замещением ранее отложившихся хемогенных известняков.

В последнее время широкое развитие получило мнение, что гипсоангидритовая толща, будучи уже сформированной, подверглась микробиологическому восстановлению, в результате чего возникли известняки и парагенная им сера. Таким образом, согласно этой гипотезе все серные месторождения Предкарпатья относятся к метасоматическим образованиям, возникшим в результате редукции уже консолидированных сульфатных пород (А. П. Виноградов и др., 1961; А. С. Соколов, 1965; В. И. Колтун, 1969).

Вопросу вещественного состава гипсоангидритовой толщи Предкарпатья посвящено много работ (Д. П. Бобровник, 1962;

С. К. Кропачева, 1970; М. Б. Рипун, 1961; Л. Н. Кудрин, 1955; С. Г. Дромашко, 1955), в которых, однако, не сделано попытки установить в разрезе этой толщи количественные соотношения гипсов и ангидритов. Детальные работы по изучению вещественного состава гипсоангидритовой толщи в пределах Роздольского месторождения не проводились, поэтому мы на основе представительного опробования провели комплекс исследований, позволяющих установить количественные соотношения и характер локализации в разрезе гипсов и ангидритов, дать характеристику их состава и состава минеральных примесей.

Для решения генетических вопросов большое значение имеет также изучение характера контакта между серной залежью и подстилающими гипсами. В связи с этим мы провели специальные исследования состава серных руд, гипсов и глин в контактовой зоне (табл. 21), а также строения самого контакта. Прежде всего следует отметить, что в подошве рудной залежи широко, но не повсеместно распространен стратиграфически единый пласт слоистых, слабо осерненных, карбонатных глин мощностью от 0,1 до 2,5 м, в среднем 1,0 м. Из 260 изученных нами скважин Северного участка глины обнаружены в 105 скважинах, и в плане они вырисовываются в виде крупных линз. Интересно, что распространение этих глин не зависит от того, какими породами подстилаются осерненные известняки — гипсами или терригенными породами нижнего тортона и верхнего мела. Результаты исследования вещественного состава глин представлены в табл. 21 и показывают следующее.

Глины отличаются повышенной карбонатностью (содержание CO_2 — 16%) по сравнению с глинами, покрывающими рудную залежь и залегающими в ней в виде прослоев (табл. 12) и могут быть отнесены к глинистым мергелям. Необходимо отметить, что в пределах подстилающих несulfатных пород карбонатность глин повышена ($\text{CO}_2 = 19\%$). Среднее содержание SO_3 в этих глинах 12,4%, то есть значительно выше, чем в глинах, залегающих внутри рудной залежи — 3% (табл. 12). Четко проявляется повышенная засulfаченность глин в пределах подстилающих гипсов. И здесь содержание SO_3 равно 18% против 6% в глинах, залегающих на несulfатных породах, причем в последнем случае глины по степени засulfаченности также отличаются от глин в рудной залежи. Среднее содержание серы в пласте приконтактных глин невысокое (3,2%) и распространение ее фактически не зависит от характера подстилающих глин пород, если не считать незначительного обогащения в пределах гипсов (4,4%).

На наш взгляд, особенности размещения и состава пласта приконтактных глин легко объяснимы, если исходить из следующих положений. Как известно, гипс отложился в лагунах с резко эродированным ложем, причем в поднятиях процессы сulfатонакопления не происходили, чем и объясняется отсут-

Распределение SO_3 , CO_2 и S в серной руде, гипсоангидритовой толще и в подстилающих руду глинах в контактовой зоне Северного участка Роздольского месторождения

Породы	Число проб	По всему участку			Среднее в пределах подстилающих гипсов			Среднее в пределах подстилающих несульфатных пород		
	Число скв.	SO_3	CO_2	S	SO_3	CO_2	S	SO_3	CO_2	S

В зоне непосредственного контакта серной руды с гипсами

Припочвенная часть рудной залежи (мощность 1 м)	$\frac{41}{41}$	$\frac{0,3-3,9}{1,86}$	31,5	$\frac{11,4-28,2}{22,8}$	1,87	31,0	23,3	1,8	32,0	20,4
Прикровельная часть гипсоангидритовой толщи (мощность 1 м)	$\frac{38}{65}$	$\frac{41,4-46,0}{44,6}$	Не обн.—2,9 0,44	$\frac{0,06-1,6}{0,54}$	—	—	—	—	—	—

В контактовой зоне, разделенной пластом глин

Припочвенная часть рудной залежи (мощность 1 м)	$\frac{4}{4}$	$\frac{1,5-3,3}{2,6}$	30,6	24,3	2,97	29,8	22,0	2,28	30,1	26,6
Пласт глин, подстилающий рудную залежь (мощность от 0,1 до 2,5 м)	$\frac{79}{79}$	$\frac{0,2-28,8}{12,4}$	$\frac{4,7-31,7}{16,3}$	$\frac{0,3-17,4}{3,2}$	13,0	14,6	4,4	4,0	19,2	2,8
Прикровельная часть гипсоангидритовой толщи (мощность 1 м)	$\frac{1}{1}$	43,7	1,2	0,12	—	—	—	—	—	—

ствие на приподнятых участках гипсов (рис. 2). Затем с изменением режима лагун, но без перерыва в осадконакоплении на гипсах и местами на несulfатных породах поднятий ложа отложился прерывистый, однако стратиграфически единый пласт глин, вслед за которым начался процесс формирования осерненных известняков. Это доказывается залеганием пласта глин на гипсах на терригенных породах, нормальной слоистостью глин и четкой зависимостью их засульфаченности от состава подстилающих пород: на гипсах засульфаченность максимальная, на бессульфатных породах — минимальная.

Объяснить особенности положения и состава пласта приконтактовых глин с позиций метасоматического замещения гипсоангидритов осерненными известняками чрезвычайно трудно. Единственно возможному допущению, что этот пласт глин ранее находился в гипсоангидритовой толще и представляет собой реликт, сохранившийся в процессе метасоматоза, противоречит следующее. Если основываться на гипотезе метасоматоза, то в случае, когда осерненные известняки залегают на гипсах (случай частичного метасоматического замещения гипсоангидритовой толщи серной рудой), пласт глин должен быть изначально расположен внутри гипсоангидритовой толщи (рис. 2, скв. 321, 313, 326); когда на несulfатных породах (случай полного замещения гипсоангидритовой толщи серной рудой), глины должны залежать в подошве этой толщи (рис. 2, скв. 359, 358, 362), и когда осерненные известняки отсутствуют (случай отсутствия метасоматоза), пласт глин должен переместиться вверх и первоначально залежать на кровле гипсоангидритовой толщи (рис. 2, скв. 30, 11, 361). Совершенно очевидно, что такое положение невозможно, тем более, что в гипсоангидритовой толще Роздольского месторождения пласты глин вообще отсутствуют и можно встретить лишь миллиметровые линзочки, пропластки и примазки глин. Отчетливая дифференциация степени засульфаченности пласта приконтактовых глин — высокая в пределах подстилающих гипсов и пониженная в контакте с терригенными породами нижнего тортона и мела (табл. 21) — свидетельствует о том, что этот пласт глин формировался в резко различных условиях сульфатности и, следовательно, никогда не находился внутри гипсоангидритовой толщи. Кроме того, пласт приконтактовых глин отличается по сульфатности от пластов глин в рудной залежи, которые, согласно гипотезе метасоматоза, должны быть отнесены к реликтам, сохранившимся при замещении гипсоангидритовой толщи осерненными известняками. Независимость распределения серы в пласте глин от их загипсованности и от наличия в подошве сульфатных пород свидетельствует о независимости сероотложения от наличия или отсутствия гипсоангидритов. Существенное отличие карбонатности контактовых глин и глин, залегающих внутри рудной залежи, свидетельствует о различных условиях их образования.

Таким образом, контактовые глины должны рассматриваться как первично седиментогенные образования, возникшие в лагунах, условия которых ограничивали режим сульфатообразования от режима формирования осерненных известняков.

Относительно характера контакта между осерненными известняками и гипсоангидритовой толщей в публикациях высказаны такие точки зрения. И. И. Алексенко (1967) считает, что осерненные известняки связаны с подстилающими гипсами постепенными переходами, причем приконтактная часть известняков содержит линзы и прослои гипсов и обогащена серой.

Д. П. Бобровник (1962) пишет о наличии в прикровельной части гипсов чередования гипсовых и известняковых прослоев — гипсово-карбонатный ритмолит, постепенно переходящий в известняки. Авторы книги «Литогенез серных месторождений Прикарпатья» (В. И. Колтун и др., 1972, с. 49) также пишут о постепенных переходах между гипсами и осерненными известняками и об обогащенности приконтактной части гипсов серой: «Интересно, что наивысшая концентрация серы присуща гипсам на самом контакте с серными рудами». Следует заметить, что эти тезисы являются одним из главных доводов авторов в пользу метасоматического генезиса серных руд.

Поскольку указанные авторы не приводят фактического материала, подтверждающего их точку зрения, то мы для восстановления истинной картины провели детальные исследования состава осерненных известняков и гипсов в их непосредственном контакте, то есть на участке, где приконтактные глины отсутствуют (табл. 21). Результаты исследований полностью опровергают приведенные выше утверждения и показывают следующее. В припочвенной части осерненных известняков (мощность 1 м) среднее содержание SO_3 всего лишь 1,86%, причем содержание не зависит от степени сульфатности подстилающих пород — на гипсах и бессульфатных породах оно одинаково (табл. 21). В то же время в прикровельной части гипсов содержание карбоната кальция только 1%, то есть даже ниже, чем в остальной части сульфатной толщи. Не прослеживается и обогащение серой гипсов и известняков в контактовой зоне. Такая же картина наблюдается и в том случае, когда гипсы и осерненные известняки разделены приконтактовыми глинами (табл. 21).

Эти данные, а также наличие пласта приконтактовых, седиментогенных глин со всей неприложностью доказывают резкий контакт между гипсами и осерненными известняками без каких-либо переходов и тем более без гипсово-карбонатных ритмолитов и существенных включений гипсов в известняках и известняков в гипсах. Из документации горных выработок и скважин видно, что в контактовой зоне отсутствуют явления разрушения и выщелачивания, которые, по мнению авторов указанной выше книги, якобы маскируют действительный контакт между гипсами и известняками, не позволяя выявиться во всей полноте и убедительно

тельности переходным формам между этими породами. Лишь местами можно наблюдать только следы карстовой деятельности, которая во всех случаях развивается не только в контактовой зоне, но и во всей толще известняков и проникает ниже в гипсы.

Линия контакта между гипсоангидритовой толщей и известняками пологая, в общем правильная, но встречаются волнистые формы — пологие впадины и выпуклости. Местами контакт осложнен карстовыми образованиями, развитыми в юго-восточной и центральной частях месторождения. В местах закарстован-

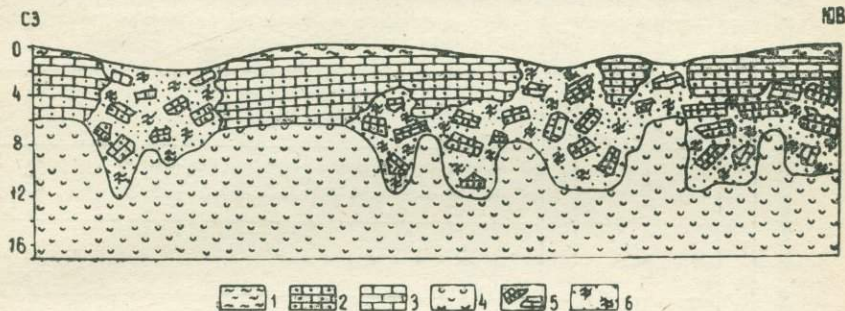


Рис. 6. Карстовые полости в гипсоангидритовой толще:

1 — покрывающая глинистая толща (ковоская свита); 2 — известняк с серой; 3 — известняк неосерненный; 4 — гипсоангидритовая толща; 5 — обломки известняков в карстовой полости; 6 — рыхлый материал, состоящий из глины и дезинтегрированного известняка.

ности гипсы образуют столбообразные «сундучные» выступы и впадины, заполненные продуктами окислительного разрушения серных руд (рис. 6). Для закарстованных глин характерны сглаженные, округлые, «вылизанные» формы с воронкоподобными и спиралеобразными углублениями и шишкообразными выступами. Следы разъедания, то есть проникновение карбонатов в сульфаты, свойственное метасоматическим контактам, не наблюдаются.

В гипсоангидритовой толще отсутствуют пласты и пропластки глин, широко развитые в осерненных и неосерненных известняках. Глины в этой толще либо рассеяны в массе сульфатов, либо образуют тонкие (1—3 мм), короткие линзочки, корки и примазки и содержатся в незначительном количестве. Это подтверждается низким содержанием в гипсоангидритах нерастворимого остатка (табл. 22). При сплошном пометровом опробовании всего разреза гипсоангидритовой толщи лишь в семи пометровых секциях обнаружено содержание нерастворимого остатка в пределах 3—5%, обычное содержание его 1—2% (табл. 22), в то время как в осерненных известняках среднее содержание нерастворимого остатка равно 7,6% (табл. 3).

Химический и минералогический состав гипсоангидритовой толщи по вертикальным разрезам скважин

№ скважины	№ проб	Интервал от кровли пласта, м	Результаты анализов, %								Минеральный состав, % (по пересчету)						
			SO ₂	+H ₂ O (300°)	-H ₂ O (70°)	CO ₂	S	Нерастворимый остаток	SrO	BaO	Гипс	Ангидрит	Кальцит	Сера	Целестин	Барит	Нерастворимый остаток
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
3708	3708-1	0-1	44,87	19,0	0,09	1,05	0,09	1,22	0,32	Не обн.	90,7	4,2	2,4	0,09	0,56	Не обн.	1,22
	3708-2	1-2	42,60	18,24	0,11	3,23	0,30	1,36	1,24	..	84,2	1,9	7,4	0,30	2,19	..	1,36
	3708-3	2-3	44,72	17,15	0,14	1,03	0,39	1,54	0,35	..	81,9	10,8	2,4	0,39	0,62	..	1,54
	3708-4	3-5	44,44	19,45	0,11	1,10	0,56	1,28	0,19	..	92,9	1,8	2,5	0,56	0,34	..	1,28
	3708-5	5-6	40,50	17,70	0,30	2,25	0,18	4,86	0,37	..	84,2	1,6	5,2	0,18	0,65	..	4,86
	3708-6	6-8	43,64	16,36	0,25	2,19	0,23	3,64	0,22	..	77,9	12,4	5,0	0,23	0,38	..	3,64
	3708-7	8-9	46,20	12,31	0,28	1,86	0,15	3,40	0,37	..	63,5	26,7	4,3	0,15	0,65	..	3,40
	3708-8	9-10	53,26	1,86	0,18	1,56	0,08	,88	0,42	..	8,9	82,9	3,5	0,08	0,74	..	1,88
	3708-9	10-12	53,60	4,04	0,17	1,38	0,13	1,48	0,34	..	19,3	75,4	3,1	0,13	0,60	..	1,48
	3708-10	12-13	55,47	2,52	0,12	0,41	0,13	1,58	0,41	..	11,3	84,3	1,0	0,13	0,72	..	1,56
	3708-11	13-14	54,22	4,34	0,14	1,00	0,30	0,60	0,30	..	20,7	75,4	2,3	0,30	0,54	..	0,60
	3708-12	14-15	51,42	8,32	0,17	1,62	0,91	1,04	0,44	..	37,2	55,4	3,7	0,91	0,77	..	1,04
	3708-13	15-16	50,71	5,65	0,19	2,54	0,16	1,66	0,49	..	27,0	64,2	5,8	0,16	0,87	..	1,66
	3708-14	16-18	54,48	4,75	0,15	0,61	0,15	1,04	0,34	..	21,1	74,3	1,4	0,15	0,60	..	1,04
	3708-15	18-19	46,27	18,17	0,17	0,69	0,33	0,72	0,24	..	86,8	9,7	1,6	0,33	0,42	..	0,72
	3708-16	19-20	46,60	19,53	0,12	0,37	0,31	0,68	0,22	..	93,3	5,2	0,9	0,31	0,38	..	0,68
3693	3693-1	(почва) 0-1	43,69	18,75	0,17	1,22	0,06	2,34	0,18	..	89,6	3,2	2,8	0,06	0,31	Не обн.	2,34
	3693-2	1-2	42,06	17,86	0,33	1,58	0,33	4,70	0,36	..	85,3	3,6	3,6	0,33	0,62	..	4,7

	3693-3	2-3	42,62	18,18	0,31	1,45	0,31	3,74	0,66	"	86,9	2,9	3,3	0,31	1,16	He	3,7
	3693-4	3-4	43,24	18,50	0,34	1,05	0,33	4,98	0,44	"	88,4	3,1	2,4	0,33	0,77	обн.	4,98
	3693-5	4-5	43,53	18,65	0,18	1,74	0,19	2,72	0,54	"	90,0	1,9	3,9	0,19	0,96	"	2,72
	3693-6	5-6	46,90	16,52	0,13	0,66	0,26	1,26	0,55	"	78,9	14,3	1,5	0,26	0,98	"	1,26
	3693-7	6-7	45,36	19,06	0,18	0,90	0,13	0,92	0,34	"	91,0	4,7	2,0	0,13	0,60	"	0,92
	3693-8	7-8	45,77	18,72	0,16	1,86	0,23	0,80	0,25	"	89,4	6,7	4,3	0,23	0,44	"	0,80
	3693-9	8-9	48,00	12,33	0,14	1,85	0,20	1,38	0,43	"	58,9	34,5	4,30	0,20	0,75	"	1,38
	3693-10	9-10	51,23	6,37	0,11	2,95	0,69	0,78	0,34	"	30,4	62,6	6,6	0,69	0,60	"	0,78
	3693-11	10-11	53,09	2,76	0,09	2,44	0,53	1,10	0,64	0,05	13,2	78,9	5,5	0,53	1,14	0,07	1,10
	3693-12	11-12	51,96	3,81	0,08	2,67	1,14	0,90	0,44	0,05	18,22	74,3	5,6	1,14	0,77	0,07	0,90
	3693-13	12-13	46,04	7,75	0,07	4,78	2,03	0,68	0,64	0,05	36,5	48,7	10,9	2,03	1,14	0,07	0,68
	3693-14	13-14	50,54	4,76	0,15	3,44	1,55	0,50	0,35	He	22,0	68,0	7,8	1,55	0,61	He	0,50
										обн.						обн.	
	3693-15	14-15	52,90	5,45	0,10	1,85	0,90	0,61	0,26	"	26,0	69,0	4,3	0,90	0,46	"	0,61
	3693-16	15-16	51,60	4,40	0,19	2,94	0,13	0,96	0,24	"	20,6	70,8	6,6	0,13	0,42	"	0,96
	3693-17	16-17	50,40	3,93	0,10	3,45	1,26	1,18	0,43	0,05	18,8	70,0	7,8	1,26	0,75	0,07	1,18
	3693-18	17-18	54,61	3,36	0,12	1,12	0,40	0,92	0,23	He	16,0	79,9	2,6	0,40	0,40	He	0,92
										обн.						обн.	
	3693-19	18-19	41,26	18,14	0,14	3,94	2,82	0,98	0,90	"	86,7	0,40	8,9	2,82	1,62	"	0,98
	3693-20	19-20	45,12	12,60	0,15	3,59	1,72	1,0	0,84	"	60,2	28,0	8,2	1,72	1,48	"	1,0
	3693-21	20-21	41,16	18,2	0,05	3,58	3,96	1,28	0,22	"	86,8	1,3	8,2	3,96	0,38	"	1,28
		(почва)								"						"	
3567	3567-2	0-1	45,23	19,28	0,74	0,22	0,55	1,02	0,22	"	92,1	3,8	0,5	0,55	0,38	"	1,02
	3567-3	1-2	47,70	19,51	0,62	He	0,16	1,40	0,18	"	93,3	7,0	He	0,16	0,31	"	1,40
						обн.				"			обн.			"	
	3567-4	2-3	46,65	19,94	0,33	"	0,30	0,52	0,13	"	95,2	3,7	"	0,30	0,23	"	0,52
	3567-5	3-4	46,14	19,67	0,58	"	0,40	0,90	0,17	"	93,9	3,8	"	0,40	0,30	"	0,90
		(почва)								"						"	
3570	3567-1	0-4	46,56	19,39	0,48	0,05	0,26	0,96	0,18	"	92,7	5,7	"	0,26	0,32	"	0,96
	3570-5	0-1	46,55	19,62	0,67	He	0,20	1,06	0,48	"	93,7	4,4	"	0,20	0,85	"	1,06
						обн.				"						"	
	3570-6	1-2	44,34	19,55	0,57	"	0,36	1,32	0,47	"	93,4	1,2	"	0,36	0,83	"	1,32
	3570-7	2-3	46,86	19,55	0,65	"	0,43	1,04	0,52	"	93,4	5,1	"	0,43	0,92	"	1,04
	3570-8	3-4,5	44,67	19,65	0,29	0,22	0,32	0,64	0,50	"	93,9	1,0	0,5	0,32	0,88	"	0,64
		(почва)								"						"	

№ скважины	№ проб	Интервал от кровли пласта, м	Результаты анализов, %								Минеральный состав, % (по пересчету)						
			SO ₂	+H ₂ O (300°)	-H ₂ O (70°)	CO ₂	S	Нерастворимый остаток	SrO	BaO	Гипс	Ангидрит	Кальцит	Сера	Целестин	Барит	Нерастворимый остаток
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
3570	3570-9	0-4,5	46,63	19,63	0,32	0,05	0,36	0,50	0,52	He	93,7	4,5	0,1	0,36	0,92	He	0,50
3610	3610-4	0-1	43,75	18,83	0,59	1,76	0,43	1,32	0,45	обн.	89,9	2,7	4,0	0,43	0,78	обн.	1,32
	3610-5	1-2	45,12	18,43	0,62	1,76	1,61	1,66	0,82	"	87,9	6,2	4,0	1,61	1,45	"	1,66
	3610-6	2-3	46,84	19,18	0,40	0,88	0,15	2,72	0,56	"	91,6	6,4	2,0	0,15	1,0	"	2,72
	3610-7	3-3,4	44,96	18,61	0,67	1,54	0,13	3,20	0,50	"	88,9	5,5	3,5	0,13	0,88	"	3,2
3611	3610-2	(почва)	44,52	18,83	0,68	1,48	0,34	2,20	0,60	"	89,9	3,9	3,0	0,34	1,06	"	2,2
	3611-2	0-1	41,43	17,57	0,65	2,86	0,12	4,00	0,12	"	72,7	13,8	6,5	0,12	0,20	"	4,0
	3611-3	1-2	46,03	19,42	0,36	0,44	0,19	2,60	0,10	"	92,8	4,7	1,0	0,19	0,18	"	2,6
	3611-4	3-3	44,28	19,57	0,53	He	0,19	2,86	0,11	"	93,5	1,3	He	0,19	0,18	"	2,86
	3611-5	3-4,3	45,78	19,24	0,55	0,22	0,10	2,64	0,13	"	91,9	4,4	обн.	0,10	0,23	"	2,64
	3611-1	(почва)	0-4,3	44,38	18,9	0,50	1,2	0,25	3,0	0,11	"	87,7	6,0	2,6	0,25	0,18	"

Анализы выполнены параллельно и независимо двумя лабораториями: лабораторией ИОНХ АН УССР, Одесса и Проблемной лабораторией геологического факультета ЛГУ.

Столь большие различия в содержании и характере локализации глин в осерненных известняках и гипсоангидритах не позволяют предполагать, что серная руда возникла в результате метасоматического замещения гипсоангидритовой толщи. Не спасает положения и версия о том, что в верхней части этой толщи, ныне замещенной серной рудой (по гипотезе метасоматоза), существовали прослои глин, поскольку в местах выклинивания известняков вскрыт полный разрез гипсоангидритов и в верхней их части не обнаружены прослои глин (рис. 2, скв. 328, 361, 321, 11, 90).

Поскольку в литературе нет данных о количественных соотношениях гипсов и ангидритов, об их распределении в разрезе, а также достоверных материалов об их вещественном составе, мы выполнили исследования, направленные на решение этих вопросов. Для этой цели проведено сплошное опробование гипсоангидритовой толщи метровыми секциями по керну шести скважин, пересекающих как маломощные (до 5 м), так и мощные (20 м) участки этой толщи. В пометровых пробах химическими анализами определены содержания SO_3 , CO_2 , S, SrO, BaO, H_2O^- (70°), H_2O^+ (300°) и нерастворимый остаток (табл. 22). Кроме того, по большому числу (45) скважин отобраны и подвергнуты полному химическому анализу средние пробы, характеризующие верхнюю прикровельную часть сульфатной толщи в интервале 0—4 м (табл. 23). Результаты анализов позволили расчленить с определенным приближением сульфатную толщу на гипсы и ангидриты и установить содержание в них кальцита, целестина, барита, серы и нерастворимого остатка.

По этим данным установлено следующее. В тех случаях, когда общая мощность сульфатной толщи не превышает 5 м, она почти полностью представлена гипсами, примесь ангидрита здесь обычно не выходит за пределы 7% и в среднем равна 4% (табл. 22). В верхней прикровельной части сульфатной толщи мощностью 4—5 м также распространены только гипсы, что особенно четко показывает табл. 23, характеризующая зону мощностью 4 м. Количество ангидритов в этой части толщи колеблется от 1 до 4,5% (табл. 23), в среднем 3%, что находится в пределах погрешности расчетов по содержанию SO_3 и воды, хотя не исключена возможность нахождения здесь небольшого количества ангидрита, сохранившегося от гидратации. В нижней припочвенной части сульфатной толщи (мощность 2—3 м) также доминирует гипс, содержание ангидрита здесь обычно не выходит за пределы 10%, среднее — 4%. Центральная часть мощных сульфатных толщ представлена чередованием гипсов и ангидритов, причем в соседних метровых интервалах может преобладать то гипс, то ангидрит, количественные соотношения их находятся в широком диапазоне (табл. 22).

Сводные данные о распределении минеральных компонентов в вертикальном разрезе гипсоангидритовой толщи дает табл. 24,

Минеральный состав (%) верхней части
(интервал 0—4 м) гипсоангидритовой толщи Роздольского месторождения

Минералы	Интервал от кровли толщи, м					
	0—1	0—1	0—2	0—3	0—4	0—4
	Средняя проба 1-г (по 13 скв., 13 проб)	Средняя проба 360 из карьера	Средняя проба 2-г (по 16 скв., 20 проб)	Средняя проба 3-г (по 12 скв., 20 проб)	Средняя проба 4-г (по 4 скв., 16 проб)	Средняя проба 5-г (из 1—г = 4 г.)
Гипс	94,5	92,0	94,3	92,6	93,0	93,1
Ангидрит	1,3	4,5	3,3	3,0	3,0	3,4
Кальцит	1,9	0,7	0,78	1,8	2,2	1,6
Целестин	0,5	0,54	0,50	0,8	0,6	0,6
Барит	0,2	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Следы
Сера	0,2	0,06	0,12	0,04	0,12	0,10
Глинистые и другие аллотигенные и аутигенные минералы	1,6	2,20	1,0	1,76	1,08	1,2
Сумма	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Нерастворимый остаток	2,3	2,7	1,5	2,6	1,7	1,7

в которой приведен минеральный баланс для прикровельной и припочвенной частей (мощность 1 м) толщи, сложенных гипсами, и ее средней части, сложенной перемежаемостью гипсов и ангидритов. Большое число проб подтверждает отсутствие обогащения прикровельных гипсов серой и кальцитом и показывает, что в них нет практически ангидрита. В средней гипсоангидритовой части толщи ангидрит составляет 58% и гипс 34% общего объема. Характер распределения гипсов и ангидритов в разрезе хорошо иллюстрируется графиком (рис. 7).

Данные о пространственном распределении гипсов и ангидритов в сульфатной толще приводят к следующим выводам о генетических соотношениях гипсов и ангидритов и об условиях их образования. Судя по слабо затронутой процессами гидратации средней части сульфатной толщи, в морском бассейне с изменявшимся физико-химическим режимом происходило чередование отложения гипсов и ангидритов, причем характер изменения количественных соотношений этих минералов в соседних метровых секциях опробования показывает (табл. 22), что мощности чередующихся слоев были незначительными и находились в пределах дециметров и редко первых метров. В участках сульфатной толщи, доступных для проникновения подземных вод, развивались процессы гидратации ангидритов и последние переходили в гипсы. Именно поэтому маломощные (до 5 м) сульфатные залежи и приконтактные зоны мощных зале-

Распределение минералов по вертикальному разрезу
гипсоангидритовой толщи Роздольского месторождения

Минералы	Гипсы прикровельные (0—1 м от кровли)		Гипсы припочвенные (0—1 м от почвы)		Гипсоангидриты средней части толщи	
	Число проб	Содержа- ние, %	Число проб	Содержа- ние, %	Число проб	Содержа- ние, %
	Число скв.		Число скв.		Число скв.	
Гипс	$\frac{8}{35}$	92,0	$\frac{6}{6}$	91,3	$\frac{3}{22}$	34,0
Ангидрит	$\frac{8}{35}$	3,4	$\frac{6}{6}$	3,5	$\frac{3}{22}$	58,0
Кальцит	$\frac{38}{65}$	1,0	$\frac{6}{6}$	2,3	$\frac{3}{23}$	4,9
Целестин	$\frac{39}{69}$	0,54	$\frac{7}{7}$	0,47	$\frac{3}{23}$	0,7
Барит	$\frac{39}{69}$	Следы	$\frac{7}{7}$	Не обн.	$\frac{3}{23}$	Следы
Сера	$\frac{200}{229}$	0,80	$\frac{7}{7}$	0,80	$\frac{3}{23}$	0,59
Глинистые и дру- гие аллотигенные минералы	$\frac{70}{40}$	1,0	$\frac{7}{7}$	0,93	$\frac{3}{23}$	0,7
Нерастворимый ос- таток	$\frac{70}{40}$	1,54	$\frac{7}{7}$	1,4	$\frac{3}{23}$	1,4

жей представлены гипсами, ангидриты находятся в них в виде незначительных примесей.

Представить иную картину образования гипсов и ангидритов затруднительно в связи со следующими обстоятельствами. Как показала С. К. Кропачева (1970), процесс превращения гипсов в ангидриты путем дегидратации в геологических условиях Прикарпатья невозможен. Трудно также предположить, что первичным был только ангидрит, а весь гипс возник в результате его гидратации, как считает М. Б. Рипун (1961), ибо средняя часть сульфатной толщи практически водонепроницаема, и видеть здесь избирательную, локализирующую строго по перемежающимся слоям гидратацию ангидрита нет основания.

Последнее время в литературе распространяется версия о том, что суммарная мощность известняков и гипсов в пределах серных месторождений равна мощности гипсоангидритов за их пределами; это представляется как важное доказательство метасоматоза (И. И. Алексенко, 1967; С. Г. Саксеев, 1970). По-

сколькo авторы не приводят конкретных примеров унаследованного постоянства мощностей, уместно изложить фактический материал, показывающий, что на Роздольском месторождении эта закономерность не подтверждается. В разрезе I—I (рис. 2), в пределах рудной залежи, суммарная мощность гипсоангидритов и известняков составляет 30—40 м, а за пределами ее южного фланга — 10—15 м. В разрезе II—II (рис. 2), в пределах рудной залежи, суммарная мощность известняков и гипсоангид-

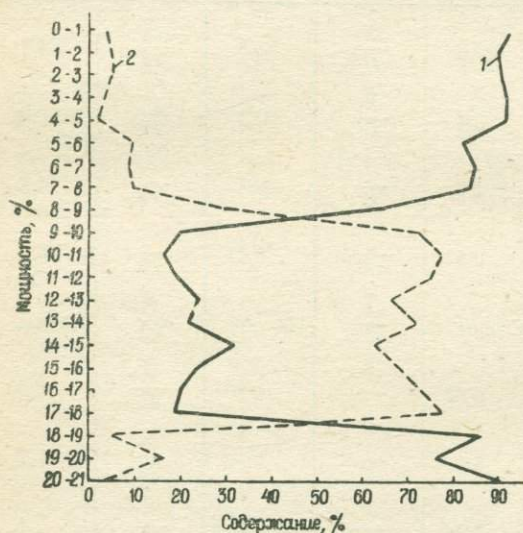


Рис. 7. График распределения гипсов (1) и ангидритов (2) в вертикальном разрезе гипсоангидритовой толщи (по результатам 36 анализов из двух скважин).

ритов изменяется от 12 до 44 м, а на западе, за контуром месторождения, распространены только бессерные известняки мощностью 4—5 м. В разрезе III—III (рис. 8), за пределами северного и южного флангов месторождения, распространены только бессерные известняки мощностью от 4 до 10 м, а в контуре месторождения суммарная мощность известняков и гипсоангидритов обычно колеблется от 20 до 25 м и лишь на флангах снижается до 5—10 м. В разрезе скважин 1744, 439, 177, 258, 345 (рис. 1) наблюдается такая картина: на западе, за пределами месторождения, в скважине 1744 суммарная мощность гипсоангидритов и известняков — 32 м, в скважине 439 — 8 м; в центре рудной залежи мощность серной руды и гипсоангидритов — 26 м, к востоку за контуром залежи в скважине 258 — 20 м и в скважине 345 — 24 м. В профиле вкрест простирания Центрального участка месторождения суммарная мощность известняков и гипсоангидритов в центре рудной залежи равна 11 м (скв. 81), близ восточного контура — 33 м (скв. 89) и около западного контура — 6 м (скв. 2832).

О каких закономерностях в унаследовании известняками мощности гипсоангидритов можно говорить при столь резком

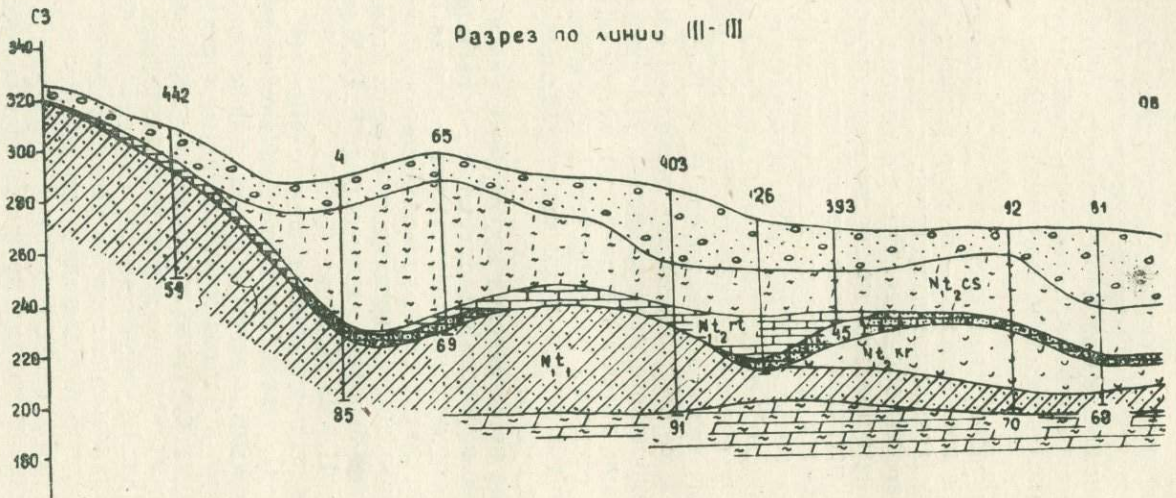
несоответствии их мощностей в пределах месторождения и за его пределами, а также при столь резком колебании в суммарных мощностях гипсоангидритов и осерненных известняков в рудной залежи? При внимательном рассмотрении разрезов устанавливается лишь следующая закономерность: гипсоангидриты наиболее развиты и имеют большую мощность в понижениях нижнетортонаского Эрозионного ложа; в повышенных участках они либо становятся маломощными, либо отсутствуют и здесь преимущественно развиты известняки обычно повышенной мощности.

Таким образом, возникает как бы взаимная компенсация мощностей: в пониженных — обычно развиты мощные гипсоангидриты и маломощные известняки, в повышенных — соотношения мощностей обратные. Все это создает иллюзию унаследованности известняками мощности гипсоангидритов, принятую некоторыми исследователями за реальность.

Для гипсов и ангидритов характерна массивная текстура, редко и на небольших интервалах встречаются псевдослоистые текстуры, обусловленные различной окраской и вариациями в структурах, а отнюдь не чередованием прослоек сульфатов и карбонатов, как это утверждают Я. К. Писарчик и Г. А. Русецкая (1972, с. 127), описавшие несколько образцов гипса из карьера Роздольского месторождения. На основании такого утверждения они делают генетический вывод: «Именно за счет такого рода слоистых разновидностей известняково-гипсоангидритовых пород возникли путем метасоматоза полосчатые серно-кальцитовые руды».

Этот тезис несостоятелен потому, что, как показало детальное послыное опробование, смешанные сульфатно-карбонатные породы в месторождении отсутствуют и, кроме того, уже доказано, что полосчатые серно-кальцитовые руды относятся ко вторичным образованиям, возникшим в результате гидрогенного преобразования первичных серных руд (Б. В. Мерлич, Н. М. Даценко, 1966; Н. М. Даценко, 1966).

В гипсах распространены мелкозернистые (размер зерен 0,01—0,05 мм), среднезернистые и крупнозернистые (0,2—0,5 мм) структуры, причем в одном шлифе могут быть равномернозернистые и неравномернозернистые структуры. Для гипсов характерны спутанно-волокнистые, параллельно-волокнистые, чешуйчатые (зерна с неровными лапчатыми очертаниями), мозаичные (изометричные зерна) структуры. Крупные (0,2—0,3 мм) кристаллы гипса среди мелкозернистой основной массы образуют порфиробластовую структуру; пластинки гипса удлиненной формы дают шестоватую структуру. Местами наблюдается чередование полосок крупнозернистого гипса с полосками мелкозернистой структуры, границы между полосками четкие. Выделение первичных и вторичных структур в гипсах затруднительно.



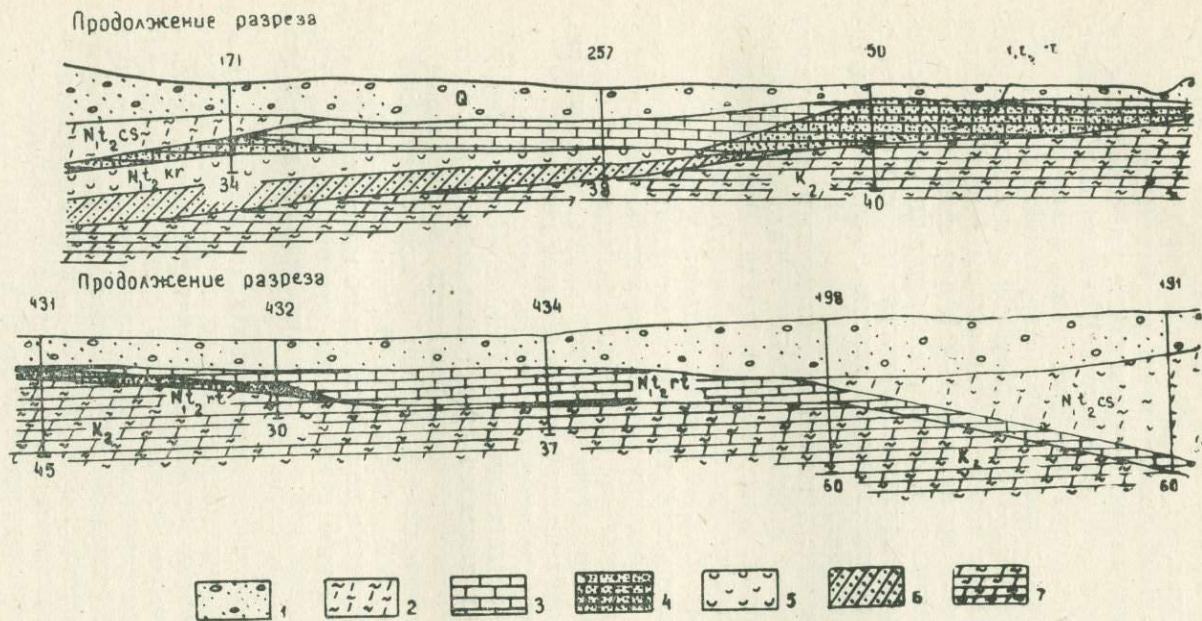


Рис. 8. Геологический разрез Роздольского месторождения по линии III—III:

1 — четвертичные отложения; 2 — покрывающая глинистая толща (косовская свита). Верхний тортон—нижний сармат; 3 — известняковый горизонт. Верхний тортон; 4 — известняки с серой. Верхний тортон; 5 — гипсы и ангидриты. Верхний тортон; 6 — песчаники, известняки литотамниевые. Нижний тортон; 7 — мергели. Верхний мез.

В верхней части гипсовой толщи часто прослеживаются прожилки селенита, которому свойственна ориентированность волокнистых, игольчатых, а иногда столбчатых зерен. По зальбандам этих прожилков и внутри их скапливается глинисто-карбонатный материал.

Для ангидритов наиболее характерны таблитчатая, шестоватая и чешуйчатая структуры. Когда шестики и лейсты изогнуты, возникает перистая структура. Часто встречается порфиروبластовая структура, в которой основная масса мелкочешуйчатая, волокнистая, а порфиробласты имеют форму таблиц, шестов и пластинок размером 0,08—0,3 мм. Местами в ангидритах прослеживаются пойкилобластовые структуры, которые распространены среди ангидритов крупных (0,1—0,3 мм) пластинок гипса с реликтами зерен ангидрита, имеющих изъеденные края. Встречается и псевдопойкилобластовая структура, где крупные пластинки ангидрита частично замещены гипсом с мелкими остаточными зернами ангидрита.

Зоне перемежающихся гипсов и ангидритов характерны структуры замещения: пойкилобластовая остаточно-таблитчатая, остаточно-перистая, остаточно-чешуйчатая. Эти структуры отличаются частичным, иногда наполовину, иногда почти полным замещением крупных (0,08—0,4 мм) шестоватых, таблитчатых, чешуйчатых зерен ангидрита гипсом с остаточными зернами ангидрита. Но иногда встречаются отдельные участки ангидрита с крупными пластинками гипса, без следов замещения и коррозионных структур. Часто наблюдаются изогнутые кристаллы ангидрита, гипса и проявления гофрирования всей породы.

Для изучения вещественного состава гипсоангидритовой толщи проведены химические и минералогические исследования. Результаты химических анализов представительных проб гипсов и ангидритов Роздольского месторождения представлены в табл. 25. Данные таблицы показывают низкое содержание в гипсах и ангидритах SiO_2 , Al_2O_3 и Fe_2O_3 , что свидетельствует о незначительной примеси в них терригенного материала. По содержанию стронция гипсы и ангидриты значительно уступают осерненным известнякам, и в отличие от последних барит в них практически отсутствует.

На основе большого числа химических анализов пометровых проб по многочисленным скважинам и по результатам минералогических исследований установлены количественные соотношения основных минералов, входящих в состав гипсовых, ангидритовых и гипсоангидритовых пород, слагающих сульфатную толщу (табл. 26). К гипсовой породе отнесена часть сульфатной толщи с содержанием гипса более 80%, к ангидритовой породе — с содержанием гипса менее 20% и к гипсоангидритовой породе — с содержанием гипса от 20 до 80% (табл. 22).

Как показывает табл. 26, в сульфатной толще выделяются чистые гипсы, почти без примеси ангидрита, составляющие

Химический состав гипсов и ангидритов Роздольского месторождения

Компоненты	Гипсы						Ангидриты
	0—1 м, по 13 сква- жинам, 13 проб; проба 1-г	0—1 м, средняя проба из карьера № 360	0—2 м, по 16 сква- жинам, 20 проб; проба 2-г	0—3 м, по 12 сква- жинам, 20 проб; проба 3-г	0—4 м, по 4 сква- жинам, 16 проб; проба 4-г	Средняя проба из 1 г—4 г; проба 5-г	Скважи- на 3693, инт. 10-12 м
SiO ₂	0,50	0,56	0,50	0,85	0,63	0,89	0,55
TiO ₂	0,04	0,01	0,03	0,03	0,03	0,03	—
Al ₂ O ₃	0,24	0,88	0,24	0,25	0,13	0,11	0,45
Fe ₂ O ₃	0,12	0,12	0,06	0,18	0,13	0,13	0,12
FeO							
MnO	0,02	0,03	0,02	0,02	0,04	0,03	—
MgO	0,10	0,10	0,21	0,11	0,14	0,18	0,11
CaO	32,38	32,10	32,48	32,79	33,08	32,89	39,45
SrO	0,29	0,30	0,28	0,43	0,35	0,32	0,4
BaO	Не обн.	0,10	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.
Na ₂ O	0,03	0,02	0,03	0,03	0,02	0,03	0,08
K ₂ O	0,06	0,08	0,03	0,08	0,05	0,03	0,09
SO ₃ общ.	44,88	45,45	46,06	44,78	43,90	44,23	50,49
CO ₂	0,82	0,30	0,33	0,78	0,96	0,70	3,16
H ₂ O ⁺ (300°C)	19,78	19,17	19,76	19,68	19,68	19,70	4,08
H ₂ O ⁻ (70°C)	0,10	—	0,17	0,18	0,08	0,15	—
	0,21	0,06	0,12	0,04	0,12	0,10	0,9
П.п.п.	0,81	1,76	0,40	0,58	0,26	0,45	—
Сумма	100,41	100,94	100,76	100,53	99,63	100,75	99,88

Анализы выполнены в лаборатории ИОНХ АН УССР, Одесса. Аналитики К. А. Эстерлис, Ф. Е. Бекман.

около 60% от общего объема толщи. Содержание кальцита в гипсах ниже, чем в ангидритах и гипсоангидритах, что, возможно, является следствием его выщелачивания в процессе гидратации. Содержание серы в гипсах низкое и примерно такое же, как в ангидритах и гипсоангидритах. Пометровым опробованием не удалось выделить чистые ангидриты, в них обычно присутствует примесь гипса от 9 до 20%, в среднем 16%, что, по всей вероятности, объясняется наличием в ангидритах тонких прослоев гипса, хотя можно предположить и частичную гидратацию ангидритов. Гипсоангидриты представляют собой чередование маломощных (менее 1 м) прослоев гипсов и ангидритов примерно в равных количествах.

Карбонат кальция содержится в гипсоангидритах обычно в рассеянном состоянии, но встречаются и концентрированные скопления в виде мелких (5—30 мм) гнезд и тонких (2—10 мм) коротких полосок и линз пелитоморфного известняка обычно с повышенным содержанием глинистого материала. Распределение карбоната кальция сравнительно равномерное, наиболее высоко его содержание в единичных метровых пробах — 8—10%, обычно оно колеблется в пределах 2—5%, а среднее содержание в гипсоангидритовой толще — 3,7%.

Количественные соотношения минералов и минеральных групп, слагающих гипсоангидритовую толщу

Минералы	Гипсовая порода (гипса более 80 %)		Ангидритовая порода (гипса менее 20 %)		Гипсоангидриты (гипса от 20 до 80 %)		В целом по гипсоангидритовой толще	
	Число проб	Содержание, %	Число проб	Содержание, %	Число проб	Содержание, %	Число проб	Содержание, %
	Число скважин		Число скважин		Число скважин		Число скважин	
Гипс	41	90,6	9	16,3	13	47,0	63	58,0
	52		2		3		52	
Ангидрит	41	4,0	9	77,0	13	44,0	63	35,0
	52		2		3		52	
Кальцит	70	2,2	9	4,2	13	5,4	92	3,7
	82		2		3		87	
Целестин	73	0,62	9	0,67	13	0,73	95	0,70
	83		2		3		87	
Барит	73	Следы	9	Следы	13	Следы	95	Следы
	83		2		3		87	
Сера	200	0,60	9	0,45	13	0,7	222	0,6
	229		2		3		233	
Глинистые и другие аллотипгенные минералы	41	1,3	9	0,53	13	0,9	63	1,0
	53		2		3		58	
Нерастворимый остаток	41	1,9	9	1,2	13	1,6	63	1,7
	53		2		3		58	

Таким образом, во всем разрезе сульфатной толщи отсутствуют сколько-нибудь крупные скопления известняков, весьма удивительно следующее утверждение Я. К. Писарчик (1972, с. 128): «Те прожилки, прослои, линзы первичного известняка, которые нередко встречаются в серных рудах, присутствовали и первоначально в гипсоангидритовом горизонте и перешли в серные руды без изменений в виде «нерастворимого остатка» при метасоматическом замещении сульфата серой и вторичным кальцитом». Автор не учел и тот факт, что для бессерных известняков из рудной залежи характерен облегченный изотопный состав углерода ($\delta C^{13} = -4,4\%$), аналогичный составу углерода из осерненных известняков ($\delta C^{13} = -5,0\%$), резко отличающийся от обогащенного тяжелым изотопом углерода из карбонатов в гипсоангидритовой толще ($\delta C^{13} = -2,2$) и тем более от углерода первичных хемогенных известняков.

Сера в гипсоангидритах представлена в основном сплошной скрытокристаллической разновидностью и меньше — явнокрис-

таллической разностью. Она образует вкрапления (1—3 мм), мелкие (5—20 мм) гнезда и тонкие (1—5 мм) прожилки. Сера распределяется в сульфатной толще равномерно, максимальное ее содержание, зафиксированное в метровых пробах, — 4%, обычно содержание серы колеблется от 0,1 до 1%, а среднее содержание ее в этой толще — 0,6%.

Я. К. Писарчик (1972), сторонник метасоматоза, полагает, что замещению сульфатов кальцитом и серой предшествует гидратация ангидритов до гипсов, что в общем верно, ибо метасоматоз возможен лишь при участии вод, несущих органику. Но в этом случае сера должна быть распространена только в гипсах, а в действительности содержание серы в гипсах и ангидритах практически одинаково (0,6 и 0,45%), и это ставит под сомнение идею метасоматоза.

Следует отметить более высокое содержание стронция в сульфатных породах, нежели в бессерных известняках. Это тем более удивительно, что в сульфатных породах не прослеживаются сколько-нибудь заметные скопления целестина; поскольку вопрос о формах нахождения стронция в них остается открытым, то в таблицах содержание целестина показано условно, из расчета полной связи стронция в минерале целестине.

Привлекает внимание резкое отличие в содержании глинистых и других терригенных минералов в сульфатных породах и в известняках. В сульфатных породах содержание этих минералов (1%) в четыре раза ниже, чем в осерненных известняках (4,5%). Среднее содержание нерастворимого остатка (с учетом целестина) в сульфатной толще равно 1,7%, а в серных рудах — более 5%. Примерно аналогичное и даже более низкое содержание нерастворимого остатка в гипсах Предкарпатья приведено в книге «Природні будівельні матеріали західних областей України» (1961). При таких количественных соотношениях терригенных примесей в карбонатных и сульфатных породах нет оснований утверждать, что осерненные известняки образовались за счет метасоматического замещения гипсоангидритов.

Характер распределения минералов в вертикальном разрезе сульфатной толщи показан на графике (рис. 9). На нем отчетливо видно отсутствие обогащения приконтактных зон этой толщи кальцитом, серой или целестином, эти материалы сравнительно равномерно рассеяны по разрезу. В распределении нерастворимого остатка в сульфатной толще не прослеживаются резких концентраций, самое высокое содержание его в метровом интервале равно 3,6%, что свидетельствует об отсутствии в этой толще сколько-нибудь крупных пластов и пропластков глин, как это наблюдается в осерненных и бессерных известняках.

Намечается прямая зависимость между содержанием серы и кальцита, что можно рассматривать как признак парагенетической связи этих минералов.

Для изучения состава терригенных примесей в гипсоангидри-тах проведены химический анализ и минералогические исследо-вания нерастворимого остатка, полученного путем растворения сульфатов лимоннокислым аммонием и 5%-ной соляной кисло-той (табл. 27).

Набор минералов в нерастворимом остатке в гипсоангидри-тах тот же, что и в известняках, но количественные соотношения их несколько иные. В нерастворимом остатке сульфатных пород,

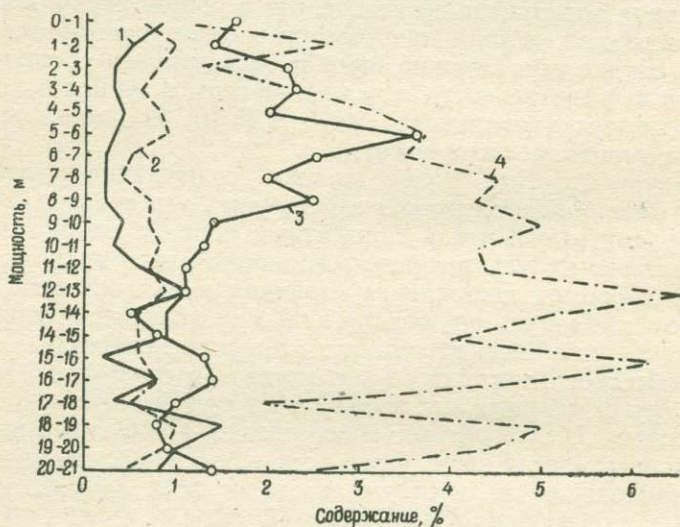


Рис. 9. График распределения минералов в вертикальном раз-резе гипсоангидритовой толщи Роздольского месторождения (по результатам анализов 61 пробы из 39 скважин):
1 — S; 2 — SrSO₄; 3 — H₂O; 4 — CaCO₃.

по сравнению с карбонатными, снижено содержание глинистых и повышено содержание кремнеземистых минералов. Судя по преобладанию калия над натрием, глинистые минералы относятся в основном к гидрослюдам. Содержание целестина в нерастворимом остатке не соответствует содержанию стронция в гипсоангидритовой толще, возможно, часть стронция находится в изоморфной примеси в сульфатах и удалена при их растворении, но не исключено, что целестин содержится в них в тонко-рассеянном виде.

Материалы о содержании и характере органического вещества в гипсоангидритовой толще приведены в табл. 28. Содержа-ние общего органического вещества в гипсоангидридах почти такое же, как в глинах, и в пять раз выше, чем в известняках, но содержание битумов в два раза ниже, чем в глинах, и такое же, как в известняках. Степень битуминизации органического вещества в сульфатных породах самая низкая — в четыре раза

Химический и минеральный состав нерастворимого остатка из гипсоангидритовой толщи Роздольского месторождения

Компоненты	Содержание, %	Минеральный состав	Содержание минералов, %
SiO ₂	47,58	Кварц, халцедон, опал	24,0
TiO ₂	0,92	Целестин	6,0
Al ₂ O ₃	7,43	Сера	5,8
Fe ₂ O ₃	3,62	Барит	Единичные зерна
FeO	0,27	Вулканическое стекло	
MnO	0,09	Глауконит	"
MgO	0,56	Темноцветные минералы	"
CaO	0,84	(пироксен, турмалин, циркон, рутил)	
SrO	3,4	Биотит, мусковит	"
BaO	Не обнаружено	Глинистые минералы	40,0
Na ₂ O	0,54	Остаточное органическое вещество	21,0
K ₂ O	1,87	Битумы	3,2
H ₂ O-	0,40	Сумма	100,0
S	5,8		
CO ₂	0,5		
SO ₃	2,6		
П.п.п.	24,2		
Сумма	100,62		

ниже, чем в известняках, и в два раза ниже, чем в глинах. Концентрированные скопления органического вещества в сульфатной толще не встречены, избирательное обогащение им гипсов или ангидритов не прослеживается.

Приводим результаты определений изотопного состава углерода из карбонатов кальция, рассеянных в гипсоангидритовой толще (табл. 29). Для сопоставления в таблице представлено среднее содержание кальцита и серы в пробах, подвергшихся изотопному анализу.

Таблица показывает, что карбонатный углерод из гипсов обогащен тяжелым изотопом ($\delta C^{13} = 1,8\%$) по сравнению с углеродом из осерненных известняков (в среднем на $3,2\%$) и отвечает составу афанитовых известняков ($\delta C^{13} = 1,4\%$, табл. 10). К сожалению, небольшое число определений не позволяет сделать уверенный вывод об изотопном составе углерода из карбонатов в ангидритах. Судя по восьми определениям, ангидриты отличаются от гипсов более облегченным изотопным составом карбонатного углерода ($\delta C^{13} = -3,8\%$), соответствующим составу углерода из пропластков глин в рудной залежи ($\delta C^{13} = -3,5\%$, табл. 20). Среднее значение δC^{13} в гипсоангидритовой толще равно $-2,2\%$, что на $2,4\%$ выше, чем среднее в осерненных и бессерных известняках ($\delta C^{13} = -4,6\%$, табл. 10).

Содержание и характер органического вещества в гипсоангидритовой толще Роздольского месторождения

№ пробы	Интервал от кровли, м	Характеристика проб	C _{орг.} % на породе	Органическое вещество, % на породе	Содержание битумов в породе. %			Степень битуминизации органического вещества, %			Остаточное органическое вещество
					хлороформенный битум, "А"	спиртобензольный битум, "С"	сумма битумов хлороформенного и спиртобензольного	хлороформенный битум, "А"	спиртобензольный битум, "С"	сумма хлороформенного и спиртобензольного	
3497—4	0—1	Гипс	0,66	0,870	0,098	0,037	0,135	11,30	4,26	15,50	84,50
3497—5	1—4	Гипс	0,77	1,057	0,079	0,043	0,122	7,50	4,00	11,50	88,50
3497—6	4—11	Гипсоангидрит	0,43	0,571	0,083	0,032	0,115	14,50	5,60	20,10	79,90
3497—7	11—13	Гипс	1,04	1,383	0,079	0,045	0,124	5,70	3,30	9,00	91,00
3497—8	13—13,9	Гипс	0,92	1,223	0,180	0,123	0,303	14,70	10,10	24,80	75,20
Среднее			0,64	0,86	0,088	0,042	0,13	11,5	5,1	16,6	83,4
3708—1—5	0—6	Гипс, среднее из шести проб	0,65	0,86	—	—	0,05	—	—	5,8	94,2
3708—6—7	6—9	Гипсоангидрит, среднее из четырех проб	1,0	1,33	—	—	0,103	—	—	8,0	92,0
3708—8—11	9—14	Ангидрит, среднее из шести проб	0,56	0,75	—	—	0,053	—	—	7,0	93,0
3708—12—14	14—18	Гипсоангидрит, среднее из пяти проб	0,13	0,17	—	—	0,035	—	—	20,0	80,0
3708—15—16	18—20	Гипс, среднее из трех проб	0,16	0,21	—	—	0,024	—	—	11,4	88,6
Среднее по скважине 3708			0,48	0,64	—	—	0,053	—	—	9,8	90,2
Среднее по гипсоангидритовой толще			0,54	0,73	—	—	0,085	—	—	12,6	87,4

Анализы выполнены в лаборатории УкрНИГРИ.

Обогащенность карбонатного углерода из гипсов тяжелым изотопом и близость его изотопного состава с составом углерода из афанитовых известняков, которые относятся к лагунным хемогенным образованиям, позволяют предполагать, что основная часть карбонатов, рассеянных в гипсоангидритовой толще, имеет хемогенное происхождение.

Для того чтобы судить о степени водопроницаемости сульфатной толщи, проведены определения пористости и проницаемости гипсоангидритов (табл. 30). Пористость этих пород ничтожно мала и не выходит за пределы 0,9%; в среднем она равна 0,5%, что в семь раз ниже, чем пористость известняков, и в четыре раза, чем пористость глин. Проницаемость гипсоангидритов ниже 0,1 *мдарси*, то есть они практически недоступны

Таблица 29

Изотопный состав карбонатного углерода из гипсоангидритовой толщи Роздольского месторождения

Название породы	Число определений	$\delta C^{13}, \%$			Содержание, %	
		минимальное	максимальное	среднее	CaCO ₃	S
Гипсы	30	-0,8	-4,8	-1,8	3,1	0,3
Ангидриты	1	—	—	-4,3	8,4	1,15
Средние пробы из пере- межаемости гипсов и ан- гидритов (гипсов 36 м, ангидритов 29 м)	7	-1,9	-4,9	-3,7	4,7	0,89
Среднее по гипсоангид- ритовой толще	38	-0,8	-4,9	-2,2	3,5	0,42

Таблица 30

Результаты определения некоторых физических параметров гипсов Роздольского месторождения

№ пробы	Характеристика проб	Пористость открытая, %	Объемный вес	Проницаемость, <i>мдарси</i>
3578—1	Гипс	0,48	2,25	0,1
3594—2	"	0,21	2,26	0,1
3606—1	"	0,38	2,24	"
3607—1	"	0,48	2,26	"
3609—2	"	0,91	2,25	"
3610—3	"	0,59	2,25	"
3583—8	"	0,93	2,26	"
3541—1	"	0,38	2,26	"
360—1	Гипсоангидрит из карьера	0,16	2,24	"
Среднее		0,5	2,25	"

Определения выполнены в лаборатории УкрНИГРИ.

для циркуляции пластовых вод, и здесь возможно проникновение лишь трещинных вод.

Следовательно, сульфатная толща построена так. Маломощные (до 5 м) сульфатные пласты, а также прикровельная (мощность 4—5 м) и припочвенная (мощность 2—3 м) части мощных пластов сложены гипсами; средние части мощных пластов представлены чередованием гипсов и ангидритов, причем в соседних метровых интервалах преобладает то гипс, то ангидрит, и количественные соотношения их находятся в широком диапазоне, но в среднем здесь ангидриты составляют около 60%, а гипс — 40%.

Сульфатная толща образовалась, по-видимому, путем чередующихся отложения гипсов и ангидритов в морском бассейне с изменявшимся физико-химическим режимом, причем мощность чередующихся слоев этих пород незначительна (дециметры, редко первые метры). Затем в участках, доступных для проникновения подземных вод, развивались процессы гидратации ангидритов, и они переходили в гипсы.

Гипсоангидриты резко отличаются от осерненных известняков низким содержанием глинистых и других терригенных минералов, что противоречит гипотезе метасоматического образования осерненных известняков за счет сформированных залежей гипсоангидритов. Совершенно очевидно, что избыточное количество терригенных минералов не могло возникнуть в процессе метасоматоза гипсоангидритов и, следовательно, остается лишь предположить, что осерненные известняки являются седиментогенными образованиями, возникшими в условиях повышенного привноса терригенного материала в лагунный бассейн.

Гипсоангидриты отличаются от осерненных и бессерных известняков повышенным содержанием кремнеземистых минералов и пониженным содержанием глинистых минералов, почти полным отсутствием бария, повышенным содержанием общего органического вещества, однако пониженной степенью его битуминизации, обогащенностью карбонатного углерода тяжелым изотопом и низкой пористостью.

В гипсоангидритах отсутствуют пласты и пропластки глин, в то время как в осерненных и бессерных известняках широко распространены согласные, правильные, четко отграниченные пласты слоистых глин. Эти глины несут все черты сингенетичных известнякам седиментогенных образований и, конечно, не могут быть отнесены к реликтам, непонятным образом сохранившимся ненарушенными при восстановительной редукции гипсоангидритов и при замещении их известняками с серой. Единственно возможное предположение, что пласты глин существовали в верхней части гипсоангидритовой толщи, ныне замещенной, согласно гипотезе метасоматоза, серной рудой, также должно быть отвергнуто, поскольку в местах выклинивания известняков вскрыт полный разрез гипсоангидритов, и в верхней их части,

так же, как и в нижней, не обнаружены пласты глин. Это обстоятельство противоречит версии о метасоматическом замещении гипсоангидритов известняком и парагенной ему серой.

Непосредственные контакты между гипсоангидритовой толщей и осерненными известняками резкие, без обогащения гипсов карбонатным материалом и серой, а известняков сульфатами, без каких-либо переходов и тем более без гипсово-карбонатных ритмолитов и существенных скоплений известняков в приконтактных гипсах и гипсов в известняках. Кроме того, гипсы часто отделены от осерненных известняков прерывистым, но стратиграфически единым пластом слоистых глин, степень засульфаченности которых повышена, когда они залегают на гипсах, и понижена при залегании на бессульфатных породах нижнего тортона. Все это несовместимо с гипотезой о метасоматическом переходе гипсов в осерненные известняки и вполне согласуется с представлениями об условиях нормальной седиментации.

Распространяемая сторонниками метасоматоза версия об унаследованности известняками мощности гипсоангидритов не подтверждается фактическим материалом по Роздольскому месторождению. Здесь устанавливается закономерное увеличение мощности гипсоангидритов и уменьшение мощности известняков в понижениях нижнетортонского ложа и обратные соотношения в повышенных его участках. Таким образом, возникает как бы взаимная компенсация мощностей, что, по-видимому, и привело некоторых исследователей к мысли об унаследованности известняками мощности гипсоангидритов при метасоматозе.

Серные руды залегают над гипсоангидритами, но, если исходить из гипотезы метасоматоза, они должны занимать нижнюю часть сульфатной толщи, ибо, согласно этой гипотезе, растворы с органикой, участвовавшие в рудообразовании, поступали снизу, из зоны глубинного разлома.

Раздел IV

ОСОБЕННОСТИ АГРЕГАТНЫХ РАЗНОВИДНОСТЕЙ СЕРЫ И ИХ КЛАССИФИКАЦИЯ

Практика эксплуатации Роздольского месторождения и проведенные нами исследования (Б. В. Мерлич и др., 1962, 1963, 1968) показали, что технологические свойства серных руд зависят главным образом от содержания агрегатных разновидностей серы, которые различны по минералого-структурным, морфологическим особенностям и характеру локализации в рудах. В связи с этим мы провели работы по изучению и классификации агрегатных разновидностей серы (Б. В. Мерлич, С. М. Спитковская, Н. М. Даценко, 1962; Б. В. Мерлич, 1963), результаты которых изложены в этом разделе.

Описанию серы Предкарпатских месторождений посвящено много работ, в них затронуты вопросы морфологии, кристаллографических особенностей, содержания и состава минеральных примесей, классификации серы. Эти вопросы освещены по-разному, поэтому имеющиеся сведения об особенностях серы и ее классификации противоречивы. Например, в работе М. С. Сахаровой и А. Г. Трухачевой (1959) написано, что примеси в сере содержатся в пределах 0,4—5,0%, по данным Д. П. Бобровника (1965), — от 0,5 до 25%, в среднем 9,2%. Классифицируя серу, М. С. Сахарова и А. Г. Трухачева выделяют три типа: тонковкрапленную, скрытокристаллическую и крупнокристаллическую. Согласно классификации Л. Г. Ткачука и др. (1960), выделены следующие формы проявления серы: тонкорассеянная, ноздреватая, оолитоидная, оолитоидно-полосчатая, сплошная, сливная и крупнокристаллическая. В. И. Кузнецов и Ю. И. Ветров (1957) классифицируют серу таким образом: порошокватая, или землистая, пелитоморфная, перекристаллизованная и кристаллически зернистая.

Такая пестрота и противоречивость при характеристике серы не позволяют составить ясное представление об ее особенностях, включая и технологические, и найти основу единой унифицированной классификации серы для всех месторождений Предкарпатья.

КЛАССИФИКАЦИЯ АГРЕГАТНЫХ РАЗНОВИДНОСТЕЙ СЕРЫ

Под агрегатными разновидностями серы подразумевается характер агрегатных ее скоплений, которые классифицируются по генетическим (первичные и вторичные), структурным (строение агрегатов), кристаллографическим (размеры неделимых), минералогическим (содержание и состав примесей) и морфологическим (форма, размеры) признакам, а также по степени мономинеральности (сплошности) и характеру сростания с породами серных агрегатов.

Как показали наши исследования (Б. В. Мерлич и др., 1962, 1963), сера Предкарпатских месторождений четко классифицируется по перечисленным выше признакам на три индивидуализированные агрегатные разновидности — сплошную скрытокристаллическую, тонкорассеянную и явнокристаллическую, широко и повсеместно распространенные в месторождениях Предкарпатья, причем все свойства, в том числе технологические, указанных разновидностей серы различны, но близки и устойчивы для каждой из них во всех Предкарпатских серных месторождениях. Это дает возможность производить сопоставление по всему сероносному бассейну и создает основу для единой унифицированной классификации как самой серы, так и серных руд бассейна по содержанию агрегатных разновидностей серы.

К важнейшим признакам агрегатных разновидностей серы, положенным в основу классификации и определяющим их природные (в том числе и технологические) свойства, относятся следующие.

1. Размеры кристаллических индивидов, из которых сложены агрегатные скопления серы. По этому признаку сера четко делится на скрытокристаллическую с размерами кристаллических неделимых менее 0,01 мм и явнокристаллическую, в которой размеры кристаллических индивидов значительно выше указанного предела и достигают 5—10 мм.

2. Размеры и форма агрегатных скоплений серы, во многом определяющие способность серы к раскрытию при измельчении руды.

3. Степень мономинеральности (сплошности) агрегатных скоплений серы. Выделяется сера, дающая только сплошные скопления, и сера, образующая только агрегатные сростки с породой, в которых нет сплошных серных выделений. Очевидно, флотационные свойства первой разновидности выше, чем второй.

4. Характер сростаний агрегатных скоплений серы и их кристаллических неделимых с вмещающими породами. Выделяется сера, сплошные скопления которой дают ровные, четкие, контак-

ты с вмещающими породами, и сера, образующая с последними сложные сростания, что затрудняет ее раскрытие при измельчении руды.

5. Содержание и состав минеральных примесей и битумов.

6. Генезис серы — первично отложенная и вторичная перекристаллизованная. Следует отметить, что первичная и вторичная сера резко отличаются технологическими свойствами и, таким образом, генетический признак классификации тесно увязывается с технологическим (Б. В. Мерлич и др., 1964).

Кроме этих признаков, при классификации принято во внимание, что выделенные агрегатные разновидности серы широко распространены в месторождении и слагают в рудной залежи крупные пласты и блоки, поддающиеся учету и оценке в руднично-геологической и эксплуатационной практике.

Следовательно, перечисленные классификационные признаки серы охватывают ее генезис, минералого-структурные черты, морфологические особенности и характер локализации скоплений и в то же время отражают технологические свойства каждой агрегатной разновидности серы.

Основываясь на изложенных выше признаках, мы предложили следующую классификацию агрегатных разновидностей серы месторождений Предкарпатья, построенную на материалах наших исследований.

По генетическому признаку и размерам кристаллических индивидов сера делится на две группы: I группа — первично отложенная скрытокристаллическая сера и II группа — вторичная (перекристаллизованная) явнокристаллическая сера.

I группа. Скрытокристаллическая (первичная) сера, которая подразделяется на две разновидности:

1. Сплошная скрытокристаллическая. 2. Тонкорассеянная.

Эти две разновидности резко отличаются друг от друга по степени мономинеральности агрегатов, по морфологии, по структуре агрегатных скоплений и по особенностям их локализации, по характеру сростания серных агрегатов с вмещающими породами и, следовательно, по технологическим свойствам.

II группа. Явнокристаллическая (вторичная) сера, которая подразделяется на две разновидности:

1. Кристаллически-агрегатная. Представлена агрегатами хорошо ограниченных кристаллов и монокристаллами.

2. Зернисто-агрегатная, представленная зернистыми агрегатами желто-коричневого и коричневого цвета, обычно лишенными правильной огранки.

Эти две разновидности серы близки по составу примесей, морфологии агрегатных скоплений, характеру их локализации в руде и по технологическим свойствам.

ХАРАКТЕРИСТИКА АГРЕГАТНЫХ РАЗНОВИДНОСТЕЙ СЕРЫ

Ниже приводим характеристику выделенных агрегатных разновидностей серы, которая и является обоснованием предлагаемой классификации.

Группа скрытокристаллической (первичной) серы

К этой группе отнесена сера с размерами кристаллических индивидов преимущественно от 0,01 мм и менее, однако на общем фоне таких частиц встречаются и более крупные — 0,02—0,04 мм. Установление кристаллического строения агрегатов скрытокристаллической серы макроскопически и даже микроскопически затруднительно, чем и обусловлено ее название.

Разделение первичной скрытокристаллической серы на агрегатные разновидности (сплошную скрытокристаллическую и тонкорассеянную) производится главным образом по степени мономинеральности агрегатных скоплений и по характеру их сростаний с вмещающими породами.

Сплошная скрытокристаллическая сера

Эта разновидность серы образует только мономинеральные, сплошные агрегатные скопления, не дающие сложных сростков с вмещающими породами. Вследствие этого содержание минеральных примесей в серных скоплениях невелико и обусловлено не включениями вмещающих пород, а аллотигенными минеральными примесями, захваченными при формировании серных агрегатов.

Сплошная скрытокристаллическая сера представляет собой плотные мономинеральные скопления кристаллических неделимых размером менее 0,01 мм. Иногда среди общей массы кристаллических индивидов таких размеров встречаются более крупные — 0,02—0,03 мм. Эта разновидность серы имеет серовато-желтый, восково-серый, желтовато-коричневый и коричневый цвет, матовый, восковой и реже жирный блеск. Структура сплошной скрытокристаллической серы афанитовая, излом раковистый, реже ровный. При выветривании сплошная сера дезинтегрируется и превращается в мучнистую массу, причем этот процесс начинается по трещинам в серных агрегатах (рис. 10) и затем захватывает всю массу серы.

Гнезда сплошной скрытокристаллической серы чаще всего имеют неправильную форму с извилистыми контурами, но встречаются сплюснутые линзообразные и лепешкообразные формы, а также скопления в виде бобовин и оолитов. Размеры гнезд от

3 до 200 мм, преобладающие размеры 10—20 мм, причем скопления больших размеров отличаются неправильной формой.

Вкрапления сплошной серы чаще всего изометричные, шаровидные, иногда линзовидные. Вкрапленные выделения этой серы местами концентрируются по слоистости, образуя прерывистые полосы, часто они образуют отдельные поля и участки, иногда тяготеющие к гнездовым серным скоплениям. В общем, распределение вкрапленности сплошной серы неравномерное и участки с повышенной их концентрацией часто чередуются с участками,

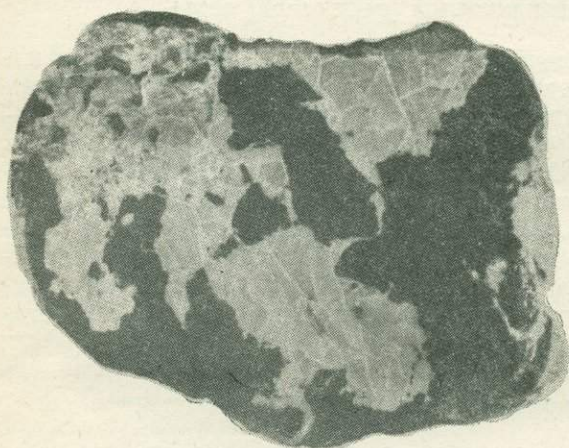


Рис. 10. Руда со сплошной скрытокристаллической серой. Текстура гнездовая, $\frac{3}{4}$ натуральной величины.

Светло-серое — сера, светлые прожилки — дезинтегрированная сера, темное — известняк. Пришлифованная поверхность.

где такая вкрапленность почти не развита. Преобладающий размер вкраплений сплошной скрытокристаллической серы 0,5—3 мм.

Прожилки сплошной скрытокристаллической серы редкие и обычно сочетаются с гнездовыми серными скоплениями. В одних случаях серные прожилки являются ответвлениями от гнездовых скоплений (рис. 11), в других они занимают изолированное положение. Мощность прожилков от доли миллиметра до 1—15 мм. Таким прожилкам свойственны неправильные, часто угловатые и клиновидные формы и очень небольшая длина (50—150 мм; рис. 11).

Характерны резкие, четкие контакты между агрегатными скоплениями сплошной скрытокристаллической серы и вмещающими известняками. Сплошные мономинеральные массы серы без каких-либо изменений, переходов и вкрапленных полей сменяются известняками, в контактовой части которых не обнаруживаются изменений состава или структуры. Агрегатные скопления сплошной скрытокристаллической серы не сопровождаются вторичным кальцитом или ореолами глинистых и других аллотипных минералов. В промежутках между сплошными серными скоплениями в известняках развита тонкорассеянная сера, обычно в виде равномерных полей и с пониженной концентрацией по

сравнению с другими типами руд. Часто наблюдаются пересечения агрегатов сплошной серы прожилками вторичной явнокристаллической серы.

Перечисленные свойства сплошной скрытокристаллической серы определяют хорошую флотационную способность руд, обогащенных этой серой. Мономинеральность серных скоплений, значительные их размеры и отсутствие сложных сростаний обуславливают высокую степень раскрытия серы при измельчении



Рис. 11. Руда со сплошной скрытокристаллической серой.

Текстура гнездово-прожилковая, $\times 1\frac{1}{8}$.

Светлое — сера, темное — известняк. Пришлифованная поверхность.

руды, а сравнительно пониженная хрупкость препятствует переизмельчению и образованию шламовых фракций, не управляемых в процессе флотации. Все это и определяет высокие флотационные показатели руд со сплошной скрытокристаллической серой.

Сплошная скрытокристаллическая сера присутствует во всех типах известняковых серных руд и в сингенетических глинах, находящихся внутри рудной залежи. Устанавливается повышенная концентрация этой серы в известняках, обогащенных глинистым материалом. Спорадически в небольших количествах сплошная сера содержится в подстилающей гипсоангидритовой толще.

Сплошные агрегаты скрытокристаллической серы всегда полностью выполняют пустоты в породе, не оставляя незаполненного пространства, и не сопровождаются вторичным кальцитом. Не прослеживается зависимость в расположении и концентрации сплошных серных скоплений от пересечения трещин или других тектонических факторов. Наблюдается, хотя и не повсеместно,

контроль в локализации скоплений сплошной серы слоистостью в известняках и глинах. Местами слоистость в известняках обтекает конкрецеподобные скопления сплошной скрытокристаллической серы и вследствие этого микроскладчатость повторяет форму этих скоплений и зависит от их расположения. В эпигенетических пустотах — кавернах, жеодах, — где широко развита явнокристаллическая сера, сплошная скрытокристаллическая сера отсутствует. Все эти данные свидетельствуют о сингенетическом образовании сплошной скрытокристаллической серы.

В вертикальном разрезе рудной залежи сплошная скрытокристаллическая сера распределяется таким образом (по данным Северного участка): в нижней зоне (мощность 2 м) на контакте с гипсами она занимает 10%, в средней зоне (мощность 7 м) — 20% и в верхней зоне (мощность 2 м) под бессерными известняками — 16%, считая от общих запасов серы в каждой зоне. В целом по месторождению (с учетом Южного и Центрального участков) отмечается отчетливая тенденция к повышению концентрации этой серы в верхней части рудной залежи. Запасы сплошной скрытокристаллической серы составляют 21% от общих запасов серы в месторождении, причем на Северном участке ее доля равна 29%, а на Южном участке — только 6% от серного баланса каждого участка.

Тонкорассеянная сера

В отличие от сплошной скрытокристаллической серы рассматриваемая разновидность серы не образует мономинеральных скоплений, широко и сравнительно равномерно рассеяна в известняках и глинах, слагающих рудные залежи, и всегда находится в сложных сростаниях с вмещающими породами.

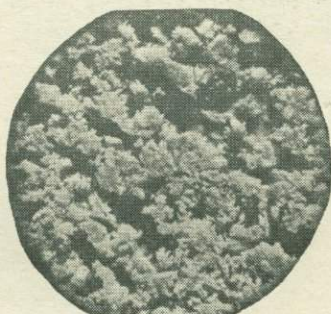
Тонкорассеянная сера представлена тонкими, менее 0,01 мм кристаллическими индивидами, которые не образуют сплошных скоплений и в то же время не проявляются в виде обособленных вкраплений. Отсутствие вкрапленных выделений и широкое рассеяние рассматриваемой серы заставили нас назвать ее тонкорассеянной разновидностью, а не тонковкрапленной, как это принято другими исследователями (Д. П. Бобровник, 1964).

Для тонкорассеянной серы характерно, что кристаллические неделимые составляют сложные, губчатые, иногда ватовидные агрегаты, находящиеся в тесном сростании с пелитоморфным известняком, заполняющим промежутки между выделениями серы. Эта особенность серных агрегатов отчетливо проявляется при удалении из сростков известняка растворением соляной кислотой. На травленной поверхности выступают скелетные формы губчатых серных построек, в которых кристаллические индивиды очень прочно соединены между собой и имеют изрезанные, узорчатые очертания как на периферии серных выделений, так и внутри их (рис. 12).

Агрегатные сростки тончайших неделимых серы с еще более тонкими (0,001—0,005 мм) кристаллическими индивидами кальцита, составляющего пелитоморфный известняк, чрезвычайно плотны и крепко построены. Характерно, что в таких сростках совершенно отсутствуют незаполненные пространства, что трудно объяснимо с позиций эпигенетического образования серы как путем метасоматоза, так и путем заполнения пустот. Количественные соотношения серы и известняка в агрегатных сростках непостоянны — на одних участках преобладает известняк и се-

Рис. 12. Губчатые формы скопления тонкорассеянной серы в известняке, $\times 15$.

Светлое — сера, темное — известняк. Травленная в соляной кислоте поверхность.



ра, представленная редкими и бедными скоплениями, на других встречаются концентрированные агрегаты серы, производящие впечатление мономинеральных. Однако при травлении таких псевдомономинеральных скоплений серы соляной кислотой обнаруживается пелитоморфный известняк, оставляющий при растворении многочисленные мелкие пустоты в серных агрегатах. В общем содержание тонкорассеянной серы в агрегатных сростках колеблется от 4—5 до 80%, среднее содержание этой серы в известняковых рудах месторождения — 10,2%.

Агрегаты тонкорассеянной серы имеют характерные серовато-зеленый и желтовато-зеленый цвет, шелковистый блеск, чем резко отличаются от других разновидностей серы.

Агрегаты тонкорассеянной серы обычно распределены во всей массе известняка, вследствие чего образуются не плоскостные формы ее скоплений, а объемные, изометричные, дающие при любом срезе примерно одинаковую картину. Местами скопления серных агрегатов контролируются слоистостью известняка, и в этом случае образуются слоистые и полосчатые текстуры. Часто серные слои образуют сложные микроскладки (рис. 13). Иногда агрегатные сростки концентрированной тонкорассеянной серы с известняком дают мелкие (0,5—3 мм) вкрапленные скопления, более крупные агрегатные сростки (0,5—5—10 мм) имеют форму неправильных гнезд и коротких линз (рис. 14). Местами центральная часть таких скоплений представлена сплошной скрытокристаллической серой. Нередко гнездообразные и линзообразные агрегаты тонкорассеянной серы концентрируются по слоистости, образуя прерывистые цепочки (рис. 15).

Следует особо отметить различие в характере включений в агрегатах тонкорассеянной серы и в агрегатах явнокристаллической. В первом случае не наблюдается явление прорастания серы аутигенными минералами, нет включений минеральных но-

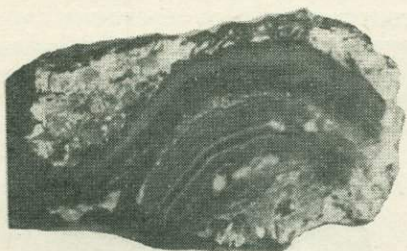


Рис. 13. Руда с тонкорассеянной серой полосчатой текстуры, $\frac{1}{2}$ натуральной величины.

Темное — сера, светлое — известняк. Пришлифованная поверхность.

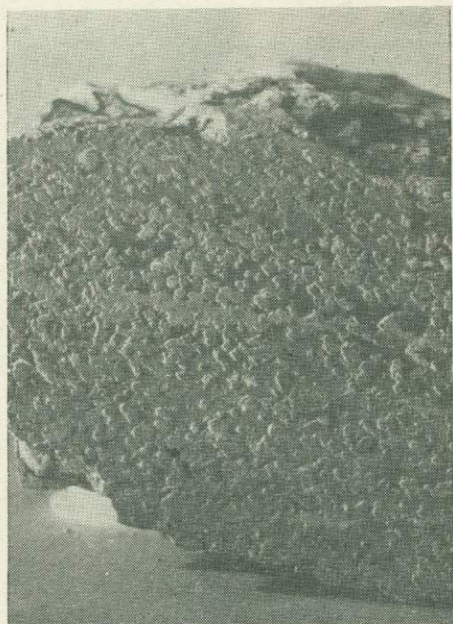


Рис. 14. Псевдоминеральные скопления агрегатов тонкорассеянной серы в известняке. Текстура гнездово-вкрапленная, $\frac{3}{4}$ натуральной величины.

Светло-серое — сера, темно-серое — известняк. Травленная в соляной кислоте поверхность.

вообразований и реликтовых структур замещения, что характерно для явнокристаллических агрегатов. Присутствующие в агрегатах тонкорассеянной серы частицы пелитоморфного известняка как бы смешаны с частицами серы и не напоминают реликты замещения.

Примечательно, что скопления тонкорассеянной серы не сопровождаются вторичным кальцитом, столь характерным для явнокристаллической серы. Как показало изучение под микроскопом, около скоплений тонкорассеянной серы не замечается локальной перекристаллизации известняка или обогащения его глинистым материалом. Поля тонкорассеянной серы часто пересекаются прожилками явнокристаллической серы.

Эти данные о структуре и морфологии агрегатных скоплений тонкорассеянной серы и о соотношениях их с вмещающими по-

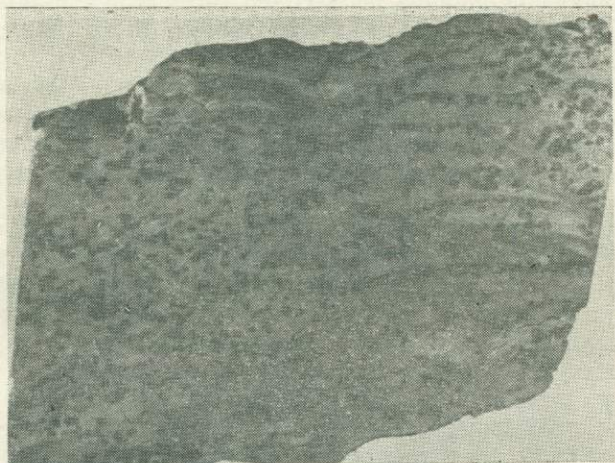


Рис. 15. Руда с тонкорассеянной серой гнездово-вкрапленной текстуры, ум. $\frac{9}{10}$.

Темное — псевдомономинеральные скопления тонкорассеянной серы, светлое — известняк. Пришлифованная поверхность.

родами не оставляют сомнения в пониженных технологических свойствах руд с этой разновидностью. Действительно, полное выделение серы из сложных агрегатных сростков, в которых известняк играет роль связующего серные агрегаты каркаса, крайне затруднительно, и даже при самом тонком измельчении значительная ее часть остается в сростках с известняком. Поскольку тонкорассеянная сера отличается пониженной способностью к раскрытию, она, естественно, трудно обогатима. Более того, переход сростков этой серы с известняком в концентрат затрудняет процесс ее выплавки из концентрата и иногда приводит к срывам плавки.

Главной особенностью пространственного распределения тонкорассеянной серы является широкое, повсеместное распространение ее в месторождении и постоянно согласное с общей слоистостью пород положение ее скоплений. Эта сера присутствует во всех текстурных типах известняковых серных руд и в прослоях глин в рудной залежи, но ее нет в покрывающих известняках и глинах, а также в подстилающих гипсах.

Отмечаются две формы локализации первичной тонкорассеянной серы в пелитоморфных известняках: 1) в промежутках между скоплениями явнокристаллической и сплошной скрытокристаллической серы, где она, как бы пропитывая известняк, часто составляет значительную долю серных запасов; 2) в виде обособленных пластов и блоков известняка, в которых развита преимущественно тонкорассеянная сера, а остальные разности находятся в незначительном количестве. Такие руды получили название руд с тонкорассеянным типом оруденения. Поскольку в этих случаях первичная сера содержится в первичном пелитоморфном известняке, такие руды могут быть названы первичными.

Отчетливо прослеживается независимость распределения тонкорассеянной серы от разрывной тектоники. Эта сера никогда не образует агрегатных скоплений, занимающих несогласное, секущее положение относительно слоистости известняков и глин. Это правило относится как к крупным пластам с тонкорассеянным типом оруденения, так и к мелким пропласткам и полоскам тонкорассеянной серы. Весьма характерной чертой тонкорассеянной серы, подчеркивающей ее происхождение, является постоянное ее отсутствие во всякого рода эпигенетических пустотах — в тектонических трещинах, карстовых кавернах, жеодах и кавернах выщелачивания, полостях по слоистости известняков, пустотах, связанных с брекчированием. Эта сера локализуется непосредственно в пелитоморфных известняках, не сопровождается вторичным кальцитом и не встречается в агрегатах вторичной явнокристаллической серы с вторичным кальцитом.

Таким образом, в распределении тонкорассеянной серы не проявлен тектонический контроль и слабо выражен литологический контроль — она распространена и в известняках, и в сингенетичных им глинах. Все это несовместимо с представлениями о метасоматических образованиях и хорошо объясняется с позиций сингенетического возникновения серы.

Примечательно, что пелитоморфные известняки, в которых распространена тонкорассеянная сера, плотны, отличаются пониженной кавернозностью и в меньшей степени подвергнуты вторичной кальцитизации.

В вертикальном разрезе рудной залежи замечается обеднение первичной тонкорассеянной серой нижней зоны, контактирующей с гипсами, и повышение ее содержания вверх по разрезу. Так, по Северному участку в нижней зоне (мощность 2 м), прилегающей к гипсам, запасы этой серы составляют 24%, в средней зоне (мощность 7 м) — 41% и в верхней прикровельной зоне (мощность 2 м) — 59% от общих запасов серы в каждой зоне. Запасы тонкорассеянной серы в месторождении составляют 38% от общего баланса серы, причем на Северном участке запасы этой серы равны 32%, а на Южном — 50% от общих запасов серы каждого участка.

Группа явнокристаллической (вторичной) серы

Характерной чертой этой серы, обусловившей ее название, является отчетливое явнокристаллическое строение, выражающееся не только крупностью кристаллических индивидов, но и развитием наряду с зернистыми формами хорошо ограненных кристаллов серы. К этой группе относится сера с размерами кристаллических неделимых более 0,02 мм. Основная масса серы здесь имеет размеры кристаллических индивидов значительно больше 0,02 мм, обычные размеры от 0,5 до 20—30 мм.

Эта группа делится на разновидности (кристаллически-агрегатную и зернисто-агрегатную) по степени правильности огранки кристаллических выделений, по сложению агрегатных скоплений и по соотношению их со вторичным кальцитом.

Кристаллически-агрегатная сера

Эта разновидность характеризуется преобладанием кристаллов серы с правильной огранкой, широким развитием крупных кристаллов и постоянной ассоциацией серы со вторичным кальцитом в виде крупнозернистых сростков, изобилующих пустотами. Обычно рассматриваемая разновидность серы представлена агрегатами хорошо ограненных кристаллов, реже — монокристаллами. Преобладающие размеры кристаллических индивидов серы 2—8 мм, но встречаются мелкие (0,05 мм) и крупные (20—30 мм). Как правило, сера прозрачная, реже полупрозрачная. Цвет ее желтый, лимонно-желтый, желтовато-зеленый, блеск алмазный и стеклянный. Излом неровный, зернистый. Кристалломорфологические особенности кристаллически-агрегатной серы изучены Е. К. Лазаренко и Б. И. Сребродольским (1959). По их данным, выделяются следующие габитусные типы кристаллов серы: бипирамидальный, таблитчатый, пластинчатый, листоватый и столбчатый. Преобладает бипирамидальный тип кристаллов. Двойниковые формы не распространены. К интересным образованиям относятся изогнутые кристаллы серы.

Наиболее характерными скоплениями кристаллически-агрегатной серы являются полосы и гнезда, менее распространены прожилки и вкрапления в известняках. Это обуславливает соответствующие рудные текстуры — полосчатую, гнездовую и прожилковую. Наиболее распространенными комбинациями этих структур являются гнездово-вкрапленная и прожилково-вкрапленная, реже встречаются гнездово-прожилковые текстуры. Во всех текстурах эта разновидность серы ассоциирует с вторичным крупнокристаллическим кальцитом, однако в прожилках, и реже в полосках, содержатся мономинеральные серные скопления без кальцита.

Весьма распространенной формой локализации кристаллически-агрегатной серы являются параллельные и субпараллельные

полоски, выполненные крупнокристаллическими агрегатами серы и кальцита и чередующиеся с полосками пелитоморфного известняка с первичной тонкорассеянной серой (рис. 16). Контакты между первыми и вторыми полосками резкие, обычно прямолинейные и, по-видимому, подчиняющиеся слоистости в известняках. Однако местами полосчатые скопления кристаллически-агрегатной серы контролируются стилолитами; в этом случае наблюдаются изогнутые уступчатые контуры полосок. Мощность

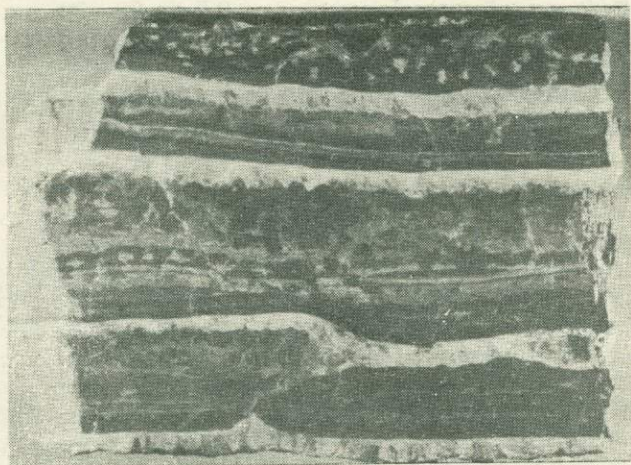


Рис. 16. Руда с явнокристаллической серой. Текстура грубополосчатая, ум. $1\frac{1}{2}$.

Светлые полоски — вторичный кальцит с явнокристаллической серой, темные — известняк с тонкорассеянной серой. Пришлифованная поверхность.

полосок кристаллически-агрегатной серы колеблется от 5 до 20—30 мм, наиболее распространенная мощность — 10—15 мм. По простираанию рудные полоски выдерживаются на значительные расстояния и, выклиниваясь, сменяются параллельными полосками, образуя в совокупности выдержанные пласты руды с полосчатой текстурой, согласные с известняковым горизонтом.

Обычно сера в рудных полосках нарастает на кальците, но встречаются и обратные соотношения. Чаще сера занимает центральное положение в рудных полосках, но местами она развивается и в приконтактных частях. В агрегатах сера—кальцит широко распространены пустоты отложения, отмечаются структуры замещения, местами кальцит образует сталактитовые выделения, между которыми концентрируется кристаллически-агрегатная сера, часто в рудных полосках развивается целестин, местами почти целиком занимающий место кальцита.

Широко развиты гнездовые скопления кристаллически-агрегатной разновидности серы, в этом случае сера образует агрега-

ты с вторичным кальцитом, а иногда также с целестином и реже с баритом. Встречаются две формы локализации серы в гнездовых скоплениях: 1. Агрегат сера—кальцит полностью выполняет эпигенетические каверны, образуя секретины, обычно с пустотами между крупными кристаллическими выделениями минералов; 2. Сера и кальцит не полностью выполняют каверны; в этом случае сера и вторичный кальцит образуют хорошо развитые друзы, причем обычно кальцит выстилает стенки каверн, а кристаллически-агрегатная сера нарастает на нем. В таких жеодах встречаются скопления крупнокристаллического целестина и реже барита. Рудные гнезда имеют округлую, вытянутую, чаще неправильную форму и резкие контакты с пелитоморфным известняком, в котором развита первичная тонкорассеянная, а иногда сплошная скрытокристаллическая сера (рис. 16). Размеры рудных гнезд колеблются от 5 до 200—300 мм, преобладающие размеры 15—40 мм.

Вкрапленные скопления кристаллически-агрегатной серы значительно развиты в месторождении, но они обычно распространены между гнездовыми и прожилковыми скоплениями этой серы и редко образуют обособленные блоки руд с вкрапленной текстурой. Вкрапления кристаллически-агрегатной серы имеют размеры от 0,05 до 5 мм, не составляют концентрированных вкрапленных полей и обычно встречаются в виде разрозненных, часто единичных выделений. Отчетливо видно, что сера во вкраплениях занимает эпигенетические пустоты — поры и каверны выщелачивания в пелитоморфном известняке.

Зернисто-агрегатная сера

Эта разновидность серы характеризуется тем, что в ней редко встречаются правильно огранные кристаллы серы и почти не развиты агрегатные сростки серы со вторичным кальцитом. Скопления зернисто-агрегатной серы представляют собой мономинеральные агрегаты, в которых изредка наблюдаются реликты пелитоморфного известняка, и пустоты, выполненные вторичным кальцитом, а также секущие прожилки вторичного кальцита.

Агрегаты зернисто-агрегатной серы состоят из плотно сросшихся, оптически различно ориентированных зерен серы, не имеющих правильных кристаллографических очертаний. Размеры таких зерен колеблются от 0,1—0,5 до 2—5 мм. Сера имеет желтовато-коричневый и коричневый цвет, непрозрачна или полупрозрачна; излом зернистый, преобладающей формой скоплений этой серы являются короткие полоски, линзы и гнезда, реже встречаются секущие прожилки. Этим скоплениям свойственны резкие, четкие контакты с пелитоморфным известняком. Мощность полосок и линз в раздувах достигает 100—300 мм, преобладающая мощность 15—40 мм. Гнездовые скопления серы

имеют размеры от 10 до 100—200 мм, мощность рудных прожилков от 5 до 30 мм.

Как правило, скопления зернисто-агрегатной серы нарастают не на вторичном кальците, как это характерно для кристаллически-агрегатной серы, а непосредственно на пелитоморфном известняке (рис. 17, 18). Имеются случаи развития на скоплениях зернисто-агрегатной серы вторичного кальцита, на котором развивается кристаллически-агрегатная сера (рис. 17). Все эти об-

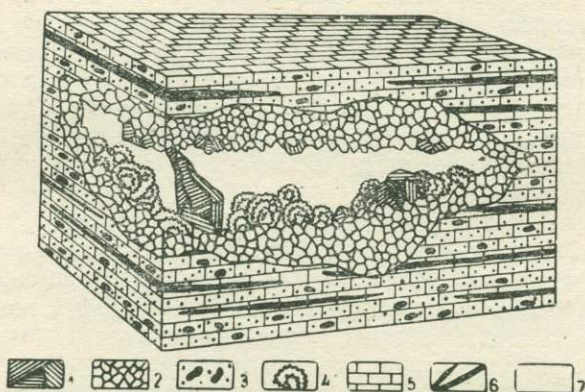


Рис. 17. Зарисовка жеоды:

1 — сера крупнокристаллическая, прозрачная, желтая; 2 — сера зернисто-агрегатная, коричневая; 3 — сера скрытокристаллическая; 4 — друзы кальцита и целестина; 5 — известняк; 6 — пропластки и линзы глины; 7 — незаполненная часть жеоды.



Рис. 18. Прослой зернисто-агрегатной серы (1) в известняке (2), рассеянный прожилками вторичного кальцита (3) и его гнездами (4), ум. 1 $\frac{1}{2}$. Верхняя граница прослоя — стилолит, нижняя — трещина. Пришлифованная поверхность.

стоятельства, а также секущие прожилки вторичного кальцита в скоплениях зернисто-агрегатной серы позволяют предположить ее более раннее отложение, нежели вторичного кальцита и кристаллически-агрегатной серы, хотя этот вопрос требует дальнейших исследований.

Из сказанного видно, что вторичная явнокристаллическая сера никогда не бывает в сростании с первичным пелитоморфным известняком и во всех случаях образует четко отграниченные от него крупнокристаллические агрегаты с вторичным кальцитом, который по существу является для этой серы вмещающей породой. Агрегаты вторичной явнокристаллической серы с вторичным кальцитом относим ко вторичным рудам. В этих агрегатах нет взаимных прорастаний серы и кальцита, распространены структуры нарастания, для которых характерны пустоты между серой и кальцитом, что обуславливает крайне слабую связанность этих минералов.

Количественные соотношения явнокристаллической серы и кальцита в агрегатах, составляющих вторичные руды, находятся в широких пределах, но в среднем явнокристаллическая сера преобладает над кальцитом. Так, например, на Южном участке во вторичных рудах с полосчатой текстурой содержание серы варьирует от 38 до 85%, среднее содержание — 57%, в рудах с прожилковой текстурой — от 50 до 90%, среднее содержание — 75% и в рудах с гнездовой текстурой — от 37 до 95%, среднее содержание серы 67%. Таким образом, содержание явнокристаллической серы во вторичных рудах Роздольского месторождения в два-три раза превышает содержание валовой серы в обычных рудах.

Значительные размеры кристаллических выделений серы и кальцита во вторичных рудах, отсутствие взаимных прорастаний, слабая связь этих минералов и незагрязненность поверхности серных скоплений минеральными пленками и налетами — все это обуславливает хорошую раскрываемость явнокристаллической серы при измельчении руды и, следовательно, высокую флотационную способность руд с этой серой. Проведенные технологические исследования и опыт работы Роздольской обогатительной фабрики показали, что руды с явнокристаллической серой отличаются наивысшими технологическими показателями.

В отличие от первичной скрытокристаллической серы в пространственном распределении вторичной явнокристаллической серы отчетливо проявлен структурный и литологический контроль. Для явнокристаллической серы характерна локализация в эпигенетических пустотах — тектонических трещинах, карстовых пустотах, зонах дробления, в срывах по слоистости известняков, в чем и заключается тектонический контроль. Явнокристаллическая сера сосредоточена в основном в известняках и очень мало распространена в сингенетических глинах внутри рудной залежи, отсутствует в покрывающих глинах. Содержание

явнокристаллической серы более чем в десять раз выше в известняках, чем в сингенетических глинах, но почти одинаково в разных текстурных типах известняковых руд. Это свидетельствует об отчетливо выраженной зависимости распределения явнокристаллической серы от литологических факторов.

В вертикальном разрезе рудной залежи отчетливо прослеживается обогащение вторичной явнокристаллической серой нижней припочвенной зоны и обеднение верхней прикровельной зоны. Так, на Северном участке в нижней зоне (мощность 2 м) находится 66%, в средней зоне (мощность 7 м) — 39% и в верхней зоне (мощность 2 м) — 25% запасов явнокристаллической серы, считая от общих запасов серы в каждой зоне. Запасы явнокристаллической серы в месторождении составляют 41% от общих запасов серы, причем на Южном участке — 44% и на Северном — 39% от запасов каждого участка.

Глава 3

ВЕЩЕСТВЕННЫЙ СОСТАВ АГРЕГАТНЫХ РАЗНОВИДНОСТЕЙ СЕРЫ

С целью полного изучения вещественного состава агрегатных разновидностей серы исследовали только мономинеральные пробы большого веса, исчисляемого килограммами, причем в каждый килограмм вошло не менее 100 частных проб серы, отобранных из разных участков месторождения. Чистоту отбора серы проверяли под бинокуляром.

Из отобранных таким образом проб удаляли всю серу путем растворения ее в сульфиде натрия. Остаток от растворения серы представляет примеси в ней аллотигенных и аутигенных минералов и органических веществ, захваченных при кристаллизации серы. Этот остаток подвергался сначала дебитуминизации, а затем полному химическому анализу и минералогическим исследованиям.

Материалы об отобранных пробах агрегатных разновидностей серы и о содержании в них примесей, включая битумы, приведены в табл. 31.

Наименьшее содержание примесей устанавливается в сплошной скрытокристаллической сере (0,13%), причем по отдельным пробам оно достаточно выдержано (0,11; 0,16 и 0,11%). Несколько выше содержание примесей в кристаллически-агрегатной сере (0,27%) за счет вторичного кальцита, содержание которого равно 0,17%. Наибольшая концентрация примесей наблюдается в зернисто-агрегатной сере (0,94%), что объясняется высоким содержанием карбоната кальция (0,77%), образующего прожилки и гнезда в агрегатных скоплениях этой серы. Среднее содер-

Содержание примесей в агрегатных разновидностях серы

Агрегатные разновидности серы	Количество проб	Начальный вес моно-минеральной пробы серы, кг	Содержание минеральных примесей в сере, %		Содержание битумов в сере, %
			общее	в том числе карбонатов	
Сплошная скрытокристаллическая сера	3	4,93	0,13	0,04	0,012
Тонкорассеянная сера	1	—	0,38	0,04	—
Кристаллически-агрегатная сера	3	2,28	0,27	0,17	0,002
Зернисто-агрегатная сера	2	3,91	0,94	0,77	0,004
Среднее по явнокристаллической сере	5	6,19	0,60	0,47	0,003
Среднее по всем агрегатным разновидностям серы	9	11,11	0,48	0,30	0,008

жание примесей во всех агрегатных разновидностях серы составляет 0,48%; как нам представляется, приведенные в литературе (М. С. Сахарова, А. Г. Трухачева, 1959; Д. П. Бобровник, 1965) содержания примесей, измеряющиеся целыми процентами, не могут считаться достоверными.

В распределении битумов в агрегатных разновидностях серы прослеживается определенная закономерность. Наивысшее содержание битумов в сплошной скрытокристаллической сере — 0,012%, в зернисто-агрегатной ниже — 0,004% и в кристаллически-агрегатной еще ниже — 0,002%. Следует отметить чрезвычайно низкое содержание битумов в сере Роздольского месторождения — в среднем 0,008%. Оно более чем в 10 раз ниже по сравнению со вмещающими известняками и глинами. Поэтому опасения технологов, что сера является серьезным поставщиком битумов, неоправданы.

В лаборатории горючих ископаемых ИГГИ АН УССР битумы подверглись неполному битуминологическому анализу (табл. 32). Микроэлементарный анализ показал следующий состав битумов: С — от 63,17 до 65,47%; Н — от 7,96 до 7,99%; содержа-

Таблица 32

Результаты хроматографирования битумов из серы

Навеска, г	Фракции						Остаток на навеску, %
	гептановая		бензольная		спиртобензольная		
	г	%	г	%	г	%	
0,1058	0,0088	0,80	0,0190	17,27	0,0767	61,81	12,92
0,0727	0,0097	13,28	0,0095	13,13	0,0494	66,89	6,7
0,2960	0,0107	3,6	0,0585	19,80	0,1155	39,02	37,58

ние серы равно 10,93%, количество азота плюс кислород (по разнице) составляет 13,64%.

Как показал анализ органического вещества из вторичной явнокристаллической серы, содержание восстановленного битума «А» равно 0,0113%, а связанного битума «С» — 0,0027%, сумма битумов — 0,014%. При среднем содержании органического вещества 0,015 степень его битуминизации во вторичной сере равна 93%, в то время как в осерненных известняках — 52%. Эти различия обусловлены, по-видимому, тем, что при перекристаллизации серы захватывались его наиболее подвижные, легко мигрирующие органические соединения.

Результаты химических анализов примесей в агрегатных разновидностях серы приведены в табл. 33.

Как показывает табл. 33, химический состав примесей в разных агрегатных типах серы различен. Для примесей сплошной скрытокристаллической серы характерно повышенное содержание SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , Fe_2O_3 и щелочей, высокое содержание битумов и прочих органических веществ, низкое содержание BaO и SrO . Примесям в зернисто-агрегатной сере свойственно очень высокое содержание CaO и повышенное содержание BaO

Таблица 33

Результаты химических анализов примесей (%) в агрегатных разновидностях серы Роздольского месторождения

Компоненты	Сплошная скрытокристаллическая сера		Зернисто агрегатная сера		Кристаллически-агрегатная сера	
	в примесях	в пересчете на навеску серы	в примесях	в пересчете на навеску серы	в примесях	в пересчете на навеску серы
SiO_2	13,60	0,0176	0,46	0,0043	0,03	0,0001
TiO_2	0,25	0,0032	Следы	—	—	—
Al_2O_3	3,39	0,0044	0,60	0,0056	0,44	0,0017
Fe_2O_3 (общ.)	1,31	0,0017	0,79	0,0074	0,43	0,0018
CaO	18,42	0,0239	46,60	0,4380	25,26	0,0909
MgO	2,25	0,0029	0,86	0,0080	0,10	0,0004
MnO	0,02	0,00003	0,04	0,0004	—	—
BaO	2,34	0,0030	7,44	0,0699	20,5	0,0810
SrO	0,054	0,00007	0,24	0,0022	0,38	0,0014
K_2O	0,48	0,0006	0,04	0,0004	0,06	0,0002
Na_2O	0,27	0,0003	0,06	0,00056	0,13	0,0005
CO_2	14,07	0,0183	36,49	0,3430	20,45	0,0808
SO_3	1,40	0,0018	3,99	0,375	30,46	0,1172
H_2O^-	3,00	0,0039	0,09	0,0008	—	—
Битумы	10,00	0,0120	0,48	0,0045	1,31	0,002
П. п.п.	28,90	0,0386	1,86	0,0175	0,33	0,0015
Сумма	99,65	0,1323	100,04	0,9406	99,97	0,3795
S		99,8677		99,0594		99,6205
		100,00		100,00		

Анализы произведены в Проблемной лаборатории геологического факультета Львовского университета. Аналитик С. М. Цвик.

при пониженном содержании SiO_2 , Al_2O_3 , щелочей и битумов. Примеси в кристаллически-агрегатной сере отличаются высоким содержанием BaO , повышенным содержанием SrO и низким содержанием SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , щелочей и битумов.

Примеси в агрегатных разновидностях серы подверглись минералогическому исследованию, результаты которого увязаны с данными химических анализов. Материалы о минеральном составе примесей с указанием количественных соотношений минералов представлены в табл. 34.

Таблица 34

Минеральный состав примесей в агрегатных разновидностях серы
Роздольского месторождения

Минералы	Количественные соотношения минералов, %		
	Сплошная скрыто-кристал. сера	Зернисто-агрегат. сера	Кристал.-агрегат. сера
Кальцит	33,10	82,70	65,11
Барит	3,70	11,30	31,20
Целестин	0,10	0,40	0,70
Гипс	—	Ед. зерна	Ед. зерна
Гаузит	Ед. зерна	Ед. зерна	—
Гидроокислы железа	1,60	1,20	0,65
Вулканическое стекло, кварц, халцедон, полевые шпаты	4,90	0,90	0,70
Глауконит, мусковит, биотит	0,20	Ед. зерна	—
Гранат	Ед. зерна	„	—
Пироксен	—	„	—
Турмалин	Ед. зерна	„	—
Глинистые минералы с тонкодисперсным кварцем	17,50	1,60	—
Битумы	10,00	0,48	1,31
Прочие органические вещества	28,90	1,42	0,33
Всего	100,00	100,00	100,00

Заметно высокое содержание аллотигенных минералов и органических веществ в примесях сплошной скрытокристаллической серы и сниженное содержание их в примесях явнокристаллической серы. Относительно эпигенетических, аутигенных минералов наблюдается обратная картина: содержание их в примесях явнокристаллической серы значительно выше, чем в примесях скрытокристаллической серы.

Весьма показательны результаты спектральных анализов агрегатных разновидностей серы, приведенные в табл. 35.

Как показывает спектральный анализ, гамма элементов-примесей в тонкорассеянной и сплошной скрытокристаллической сере почти одинакова и главное — аналогична гамме этих приме-

сей во вмещающих породах (известняках и сингенетических с ними глинах). Для них характерно большое количество элементов-примесей и сравнительно высокое их содержание. В зернисто-агрегатной сере количество элементов-примесей резко снижается, а в кристаллически-агрегатной остаются лишь следы двух элементов — меди и титана.

Все это свидетельствует о разных условиях образования серы скрытокристаллической и явнокристаллической групп и приводит к мысли об одинаковых условиях образования серы первичной и вмещающих пород. Далее создается впечатление, что явнокристаллическая сера при своем образовании очищается от примесей.

Таблица 35

Результаты спектральных анализов примесей (%) в агрегатных разновидностях серы и вмещающих пород Роздольского месторождения

Элементы	Тонкорас- сеянная сера	Примеси			Рудовме- щающий известняк	Сингене- тическая глина
		Сплошная скрытокри- сталличе- ская сера	Зернисто- агрегатная сера	Кристалли- чески- агрегатная сера		
Co	0,01—0,001	—	—	—	0,01—0,001	0,001
Cr	0,1—0,01	0,1—0,001	0,01—0,001	0,01	0,01—0,001	0,01—0,001
Cu	1,0—1,0	1,0—0,001	0,01—0,001	0,001	0,1—0,001	0,01—0,001
Mo	0,01—0,001	0,1—0,01	—	—	0,001	0,001
Ni	0,1—0,01	0,1—0,001	—	—	0,01—0,001	0,01—0,001
Pb	1,0—1,0	1,0—0,01	—	—	0,1—0,001	0,1—0,01
V	0,01—0,001	0,1—0,001	—	—	1,0—0,001	0,01—0,001
Zn	1,0—0,1	0,1—0,01	—	—	—	—
Zr	1,0—0,1	0,1—0,001	—	—	1,0—0,001	0,01—0,001
La	—	—	0,01—0,001	0,1—0,001	0,01—0,001	0,01—0,001
Ga	0,001—0,01	—	—	0,001	—	—

Спектральные анализы произведены в лаборатории ИГГИ АН УССР С. Б. Казаковым.

Таблица 36

Гранулометрический состав дезинтегрированной серы

Фракции, мм	Количественное соотношение, %	
	Дезинтегрированная сплошная скрытокри- сталлическая сера	Дезинтегрированная кристаллически- агрегатная сера
+0,073	8,31	2,53
+0,056	7,80	18,77
-0,056	83,89	78,70
	100,0	100,0

Кратко о некоторых физических свойствах серы. В зоне гипергенеза, помимо окисления серы, происходит физическая ее дезинтеграция. Сера на месте превращается в мучнистую сыпучую массу. Гранулометрический анализ дезинтегрированной серы дал такие результаты (табл. 36).

Как показывает таблица, основная масса серы (79—84%) при дезинтеграции переходит в тонкую фракцию — менее 0,056 мм.

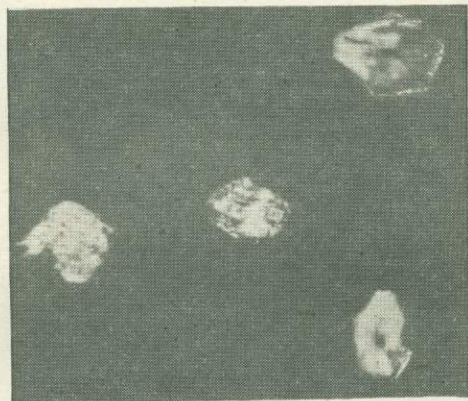


Рис. 19. Дезинтегрированная скрытокристаллическая сера под электронным микроскопом, $\times 11^{1/4}$.

Для установления размеров кристаллических индивидов сплошной скрытокристаллической серы продукты ее дезинтеграции изучались под электронным микроскопом. Как показала электромикроскопия, размеры кристаллов скрытокристаллической серы колеблются от 0,2 до 2,7 м (рис. 19).

Определение твердости агрегатных разновидностей серы на приборе ПМТ-3 показало, что твердость сплошной скрытокристаллической серы колеблется от 18 до 22 кг/мм², зернисто-агрегатной — от 19 до 23 кг/мм² и кристаллически-агрегатной — от 19 до 22 кг/мм².

Глава 4

ГЕНЕТИЧЕСКИЕ СООТНОШЕНИЯ АГРЕГАТНЫХ РАЗНОВИДНОСТЕЙ СЕРЫ

Многие исследователи (Б. В. Мерлич, С. М. Спитковская, Н. М. Даценко, 1962; Б. В. Мерлич, 1963; М. С. Сахарова, А. Г. Трухачева, 1959; А. С. Соколов, М. Н. Зайцева, 1958; А. Г. Трухачева, 1960) считают, что на Роздольском месторождении развита первичная и вторичная (перекристаллизованная) сера, однако некоторые геологи (И. И. Алексенко, 1967; Д. П. Бо-

бровник, 1964, 1965; Н. П. Юшкин, 1968) не делают этого разграничения. По нашему мнению, к первичноотложившейся относится тонкорассеянная и сплошная скрытокристаллическая сера, а ко вторичной перекристаллизованной — явнокристаллическая сера. Большинство исследователей (И. И. Алексенко, 1967; Д. П. Бобровник, 1964, 1965; М. С. Сахарова, А. Г. Трухачева, 1959; А. С. Соколов, 1965; Н. П. Юшкин, 1968) относят первичную серу к эпигенетическим образованиям. Мы полагаем, что первичная сера возникла в условиях сингенеза (Б. В. Мерлич, С. М. Спитковская, Н. М. Даценко, 1962; Б. В. Мерлич, 1963; Б. В. Мерлич, Н. М. Даценко, 1969; М. Н. Даценко, 1965, 1967).

В доказательство первичносингенетического образования скрытокристаллической серы и вторичного — явнокристаллической — приводим следующие данные.

1. Распределение и характер локализации скрытокристаллической серы не зависят от разрывной тектоники. Скопления этой серы неизменно занимают согласное с общей слоистостью пород положение и не образуют секущих форм за исключением части скоплений сплошной скрытокристаллической серы. В локализации явнокристаллической серы отчетливо прослеживается тектонический контроль.

2. Скрытокристаллическая сера локализуется непосредственно в массе плотных пелитоморфных известняков и отсутствует в эпигенетических пустотах — в тектонических трещинах, карстовых полостях, кавернах выщелачивания, в цементе брекчии, в то время как явнокристаллическая сера находится только в эпигенетических пустотах и отсутствует в известняках, лишенных таких пустот.

3. Скрытокристаллическая сера, особенно тонкорассеянная ее разность, широко и сравнительно равномерно распределена и в пелитоморфных известняках, и в сингенетичных им глинах, в то время как в распределении явнокристаллической серы наблюдается отчетливая избирательность — она почти не развита в глинах и концентрируется в известняках, где ее содержание в 10 раз выше, чем в глинах, что объясняется повышенной способностью известняков к образованию эпигенетических пустот.

4. Прожилки явнокристаллической серы пересекают скопления тонкорассеянной и сплошной скрытокристаллической серы (рис. 20).

5. Скрытокристаллическая сера образует оолитовидные выделения с концентрически-зонарным строением (рис. 21, 22), что свойственно продуктам сингенеза и раннего диагенеза.

6. Скрытокристаллическая сера не сопровождается эпигенетическими минералами — вторичным кальцитом, целестином и баритом, в то время как явнокристаллическая сера находится в постоянном парагенезисе с этими минералами, образуя с ними агрегатные скопления, в которых скрытокристаллическая сера неизменно отсутствует (рис. 17).



Рис. 20. Прожилек кристаллически-агрегатной серы (1), секущий сплошную скрытокристаллическую (2) и тонкорассеянную (3) серу. Пришлифованная поверхность, $\times 1\frac{1}{2}$.



Рис. 21. Концентрическое строение зерен сплошной скрытокристаллической серы, $\times 3\frac{3}{4}$.
Светлое — сера, темное — известняк.

7. Нарастание зернисто-агрегатной серы не на вторичном кальците, как это характерно для кристаллически-агрегатной серы, а на пелитоморфном известняке, развитие на агрегатах этой серы друз вторичного кальцита, на котором нарастает кристаллически агрегатная сера (рис. 17), а также наличие секущих прожилков кальцита в скоплениях зернисто-агрегатной серы (рис. 18) — все это позволяет предположить более раннее образование основной массы этой серы, нежели кристаллически-агрегатной разности и вторичного кальцита.

8. Скрытокристаллическая сера обогащена седиментационными аллотигенными минералами и органическими соединениями, характерными для вмещающих пород, но чрезвычайно обеднена эпигенетическими минералами и прежде всего целестином, баритом, а в явнокристаллической сере наблюдается обратная картина — она содержит высокие концентрации эпигенетических аутигенных минералов и низкие — аллотигенных (в примесях скрытокристаллической серы содержится 63% аллотиген-

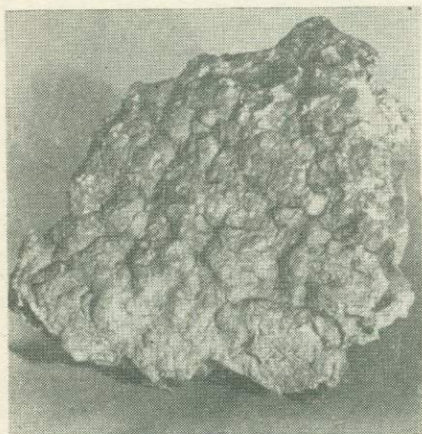


Рис. 22. Бугорчатая поверхность сплошной скрытокристаллической серы, образованная оолитовидными выделениями, $\frac{3}{4}$ натуральной величины.

ных минералов, а в явнокристаллической — только 3,7% (табл. 34).

9. Спектральный анализ показал, что гамма элементов-примесей в скрытокристаллической сере одинакова и аналогична (качественно и количественно) гамме во вмещающих породах, но резко отлична от набора элементов-примесей в явнокристаллической сере (табл. 35). Все это позволяет сделать вывод об одинаковой геохимической обстановке образования скрытокристаллической серы и вмещающих пород, отличной от обстановки образования явнокристаллической серы.

10. Проведенные нами анализы водных вытяжек из захороненных во включениях минералообразующих растворов показывают резкое отличие их состава в скрытокристаллической сере, с одной стороны, а также в явнокристаллической сере и в ассоциирующих с ней вторичном кальците, целестине и барите, — с другой. Для вытяжек из скрытокристаллической серы характерен хлоридно-натриевый состав $\frac{\text{Cl}_{80} \cdot \text{HCO}_3_{1,2}}{\text{Na}_{69} \cdot \text{Ca}_{16}}$, близкий к со-

ставу вод современных океанов, а вытяжки из явнокристаллической серы, вторичного кальцита, барита и целестина относятся к типу сульфатно-кальциевых вод $\frac{\text{SO}_4_{74} \cdot \text{HCO}_3_{10}}{\text{Ca}_{77}}$, близких к со-

ставу современных вод продуктивной известняковой толщи (Б. В. Мерлич, Н. М. Даценко, 1972). Столь резкое отличие в составах реликтовых минералообразующих растворов и их специфика свидетельствуют о различных условиях образования скрытокристаллической и явнокристаллической серы и позволяют предположить сингенетическую природу первой разновидности.

11. В обособленных первичных известняковых серных рудах, состоящих из известняка и скрытокристаллической серы, содержание серы 22—24%, а во вторичных рудах, состоящих из явнокристаллической серы и вторичного кальцита, содержание ее колеблется в пределах 35—90%, среднее 62%. Эти данные свидетельствуют о принципиально различных условиях образования скрытокристаллической и явнокристаллической серы и о возникновении последней в результате вторичной миграции серных соединений.

Как нам представляется, приведенные данные достаточно убедительно доказывают первичное происхождение скрытокристаллической серы и вторичное — явнокристаллической и позволяют предположить сингенетическое образование первой. Однако следует заметить, что часть сплошной скрытокристаллической серы, образующей прожилки, возможно, не является первично отложенной. Вероятно, она либо инъецирована при подвижках, либо переотложена в особых условиях, отличных от условий отложения явнокристаллической серы.

Раздел V

СЕРНЫЕ РУДЫ

Глава 1

ПРИНЦИПЫ КЛАССИФИКАЦИИ СЕРНЫХ РУД

Геолого-промышленные классификации серных руд различных месторождений Предкарпатского сероносного бассейна могут быть сопоставимы лишь в том случае, если они построены на одинаковых принципах, отражающих геологическую и технологическую сущность выделяемых типов руд. Очевидно, практическое значение может иметь выделение таких типов руд, которые различаются по технологическим свойствам, а размер запасов и расположение их в рудных залежах позволяют учитывать эти типы руд при сопоставлении эксплуатационных кондиций и при ведении междрудничной и межзабойной шихтовки с целью снабжения обогатительной фабрики рудой с заданными кондициями.

Исходя из общих положений, в основу предлагаемой унифицированной геолого-промышленной классификации серных руд Предкарпатья мы положили такие принципы.

1. Главным критерием разделения серных руд на промышленные типы должны быть те их свойства, которые оказывают существенное влияние на показатели извлечения серы из руды. К таким свойствам прежде всего относится литологический состав руд, по которому руды делятся на известняковые и глинистые.

2. Классификационные подразделения известняковых серных руд основаны на содержании в них технологически различных агрегатных разновидностей серы — явнокристаллической, сплошной скрытокристаллической и тонкорассеянной. Геолого-промышленные типы известняковых серных руд выделяются по преобладанию в них одной из трех перечисленных разновидностей серы, причем количественные границы между типами руд устанавливаются отчетливо: по отдельным пластам, пачкам и блокам прослеживается явное преобладание одной из агрегатных разновидностей серы, а выделенные таким образом типы руд составляют крупные пласты и блоки, доступные учету при отработке.

3. Выбор содержания агрегатных разновидностей (а не текстурных особенностей, как это принято ГИГХСом) в качестве главного классификационного признака при разделении известняковых серных руд на промышленные типы обосновывается следующим:

а) Как показали исследования, произведенные нами и НИЦом Роздольского комбината, технологические свойства трех основных агрегатных разновидностей серы неодинаковы. Это подтверждается различными закономерностями распределения их во фракциях измельченной руды и в продуктах флотации, а следовательно, и в разных технологических показателях руд, обогащенных той или иной разновидностью серы (Б. В. Мерлич и др., 1964; Б. В. Мерлич, Н. И. Свинцова, 1968). Неодинаковые флотационные свойства агрегатных разновидностей серы определяются прежде всего разной способностью к раскрытию при измельчении каждой агрегатной разновидности.

б) Геолого-промышленная классификация известняковых серных руд на базе содержания агрегатных разновидностей серы создает прочную основу для единой унифицированной типизации серных руд всего Предкарпатского бассейна, так как особенности, включая технологические, каждой агрегатной разновидности серы устойчивы и близки во всех месторождениях сероносного бассейна. Неодинаковы лишь количественные соотношения агрегатных разновидностей серы на различных участках и месторождениях, что и определяет отличия в технологических свойствах известняковых руд тех или иных месторождений.

в) Независимость технологических свойств руд от их текстур определяется отсутствием связи технологических свойств агрегатных разновидностей серы с текстурами руд. Действительно, сплошная скрытокристаллическая сера остается неизменной, находится ли она в гнездах (гнездовая текстура) или в прожилках (прожилковая текстура). Во всех случаях она скрытокристаллическа, монсминеральна, образует четкие, сравнительно ровные контакты с вмещающими известняками, не составляет с ними сложных сростков и поэтому хорошо раскрывается и флотируется. В то же время тонкорассеянная сера неизменно образует с известняками сложные, трудно делимые сростки и поэтому плохо раскрывается и флотируется, независимо от того, какова текстура руды — гнездовая, полосчатая или вкрапленная.

Явнокристаллическая сера находится в рудах с такими же текстурами, как и сплошная скрытокристаллическая сера (гнездовая, прожилковая, вкрапленная текстуры и их комбинации), но раскрывается и флотируется значительно лучше, чем скрытокристаллическая сера.

г) Разделение известняковых серных руд на типы по текстурным признакам не может быть оправдано уже потому, что руды с одной текстурой часто представлены на разных участках и месторождениях различными агрегатными разновидностями серы и одна разновидность серы может быть развита в различных текстурных типах руд. Все это обуславливает технологическую несопоставимость текстурных типов руд и приводит

к отождествлению технологически различных типов руд и к противопоставлению технологически тождественных.

4. Классификация должна содержать конкретные данные о вещественном составе и текстурах каждого типа руд, о количественных соотношениях технологически важных агрегатных разновидностей серы, запасах выделенных типов руд и о пространственном распределении их в рудных залежах.

5. Выделенные типы руд должны легко диагностироваться в полевых условиях визуальным путем; по размерам и расположению скоплений они должны быть доступны учету при планировании отработки и ведении междурудничной и межзабойной шихтовки.

6. Выделенные типы руд должны иметь конкретную технологическую характеристику, основанную либо на специальных исследованиях, либо на данных работы обогатительных фабрик и сероплавильных заводов.

7. В классификацию должны вовлекаться все осерненные породы, входящие в состав рудной залежи, независимо от степени их осернения. Это объясняется тем, что серные месторождения Предкарпатья отрабатываются карьерами при сплошной выемке рудной залежи и, следовательно, в товарную руду вовлекаются все породы, слагающие рудную залежь.

Глава 2

КРАТКАЯ ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ГЕОЛОГО-ПРОМЫШЛЕННЫХ ТИПОВ СЕРНЫХ РУД

К классификационным признакам, на основе которых производится выделение геолого-промышленных типов серных руд Предкарпатья, относятся следующие: степень окислительного преобразования руд, литология, содержание технологически различных агрегатных разновидностей серы и как вспомогательный признак — рудные текстуры.

В рудных залежах серных месторождений Предкарпатья проявились процессы окислительного разрушения руд, наибольшее развитие эти процессы получили на Роздольском месторождении. В результате окислительных процессов серные руды превратились в тонкодиспергированные, рыхлые продукты окисления, обедненные серой (до 1,5—2,5%) и обогащенные глинистым материалом, а также другими аллотигенными минералами. Естественно, окисленные руды должны быть выделены в геолого-промышленной классификации. Эти руды выполняют карстовые пустоты и трещины в рудных залежах и за их пределы не распространяются. Размеры карстов — от 1—2 м до сотен метров.

Собственно окисленные руды, представленные почти бессерными землистыми, дезинтегрированными известняками и карс-

товыми глинами, обычно содержат в разных количествах обломки неокисленных известняковых серных руд. Изучение и характеристика окисленных руд в чистом виде возможны только в горных выработках, что и сделано для Южного участка Роздольского месторождения. Установить количество собственно окисленных руд по буровым скважинам крайне трудно или даже невозможно. Поэтому в случаях, когда типы серных руд изучались только по керну скважин, например на Северном участке Роздольского месторождения, приводится суммарная оценка окисленных руд с обломками осерненного известняка. Естественно, в этой смеси содержание серы выше, нежели в чистых окисленных рудах за счет неокисленных серных руд.

По литологическому признаку в Роздольском месторождении выделяются глинистые и известняковые серные руды. Первые представляют собой сингенетичные известнякам слоистые глины, залегающие в рудной залежи и в разной степени осерненные. Обычно содержание серы в глинах ниже промышленного минимума, но встречаются прослой и пакки глин с промышленным содержанием серы. Так, например, на Южном участке Роздольского месторождения содержание серы в глинистых рудах — 14%, на Северном участке — 6%, в среднем по месторождению — 8—10%. В глинистых рудах в основном распространена тонкорассеянная сера и менее — сплошная, скрытокристаллическая. Глинистые руды залегают в рудной залежи в виде пропластков мощностью от 2—5 до 20—30 см, редко до 50 см, и коротких (100—200 см) линз мощностью 15—40 см. Пропластки часто извилистые, иногда ветвящиеся, но в общем с известняками залегают согласно. Встречаются участки рудной залежи с повышенной концентрацией пропластков и линз глинистых руд. Глинистые руды составляют незначительную часть общих запасов: на Южном участке Роздольского месторождения — 7% и на Северном участке — 2%, в целом по месторождению — 4%.

Основные запасы серы (около 90%) Роздольского месторождения сосредоточены в известняках, поэтому главным литологическим типом руд являются известняковые серные руды. В этой главе им уделяется соответственно большее внимание.

Как указывалось выше, классификационные подразделения известняковых серных руд основаны на содержании в них технологически различных агрегатных разновидностей серы — явнокристаллической, тонкорассеянной и сплошной скрытокристаллической. Геолого-промышленные типы известняковых серных руд выделяются по преобладанию в них той или иной агрегатной разновидности серы, естественно, что в каждом выделенном типе руд, помимо преобладающей разновидности серы, присутствуют в подчиненном количестве остальные две разновидности. Выделенные по такому принципу типы известняковых серных руд имеют отчетливые количественные границы и обычно со-

ставляют достаточно крупные пласты и блоки, доступные учету при руднично-геологической документации и при отработке.

На этой основе выделены следующие типы известняковых серных руд: руды с преобладанием явнокристаллической серы, руды с преобладанием тонкорассеянной серы (руды с тонкорассеянным осернением) и руды с преобладанием сплошной скрытокристаллической серы.

Для понимания закономерностей распределения агрегатных разновидностей серы в рудах необходимо до того, как характеризовать типы известняковых серных руд, коснуться генетической стороны вопроса. Как известно из предыдущего раздела, сплошная и тонкорассеянная разновидности скрытокристаллической серы относятся к первичным образованиям, а явнокристаллическая сера — к вторичным, возникшим в результате перекристаллизации первичной серы. Скрытокристаллическая (первичная) сера повсеместно распространена во всех типах известняковых руд и, как правило, не сопровождается вторичным кальцитом. Она отсутствует в эпигенетических пустотах (тектонических трещинах, карстах, кавернах выщелачивания и т. п.). Явнокристаллическая (вторичная) сера почти не встречается непосредственно в массе пелитоморфного известняка и локализуется в эпигенетических пустотах, развитых в нем (трещины, каверны, зоны по наслоению, жеоды), образуя с вторичным кальцитом агрегатные скопления, четко отграниченные от известняков с первичной скрытокристаллической серой. Таким образом, скопления первичной скрытокристаллической и вторичной явнокристаллической серы обособлены друг от друга.

Все это позволило выделить в серных месторождениях Предкарпатья две генетические группы руд — первичные и вторичные. Первичные руды состоят из первичной скрытокристаллической серы (сплошной и тонкорассеянной) и первичного пелитоморфного известняка. Вторичные руды представлены агрегатами вторичной явнокристаллической серы и вторичного кальцита, который, являясь жильным минералом, фактически служит для этой серы вмещающей породой. Первичная скрытокристаллическая сера отсутствует во вторичных рудах, а вторичная явнокристаллическая сера почти не развита в первичных рудах.

Вторичные руды в чистом виде не образуют крупных пластов и блоков, обособленных от первичных руд, и обычно находятся в тесной перемежаемости с последними. Развиваясь в рудах с первичной серой, вторичные руды образуют среди них некрупные полоски, гнезда, прожилки и вкрапления, в промежутках между которыми распространены первичные руды. Поэтому, хотя вторичные руды и обладают ярко выраженными индивидуальными чертами, выделение их в самостоятельный промышленный тип невозможно. Когда в перемежаемости первичных и вторичных руд вторичная явнокристаллическая сера занимает

главное место, то такие руды выделяются в особый геолого-промышленный тип «Руды с преобладанием явнокристаллической серы». Естественно, в таких рудах всегда присутствует (и часто в значительных количествах) первичная скрытокристаллическая сера, главным образом в тонкорассеянной разности. Такие руды по генетическому признаку мы относим к сложным (смешанным).

Известняковые руды с преобладанием вторичной явнокристаллической серы образуют в рудной залежи мощные (от 1 до 10 м), протяженные согласные пласты, сменяющиеся в плане и разрезе рудами с преобладанием первичной серы. Наиболее распространенные мощности пластов 2,5—4 м, средняя мощность — 3,5 м. Запасы рассматриваемого типа руд составляют 45% от общих запасов месторождения при следующем распределении по участкам: на Северном участке — 34% и на Южном участке — 65% от запасов каждого участка. В вертикальном разрезе отчетливо прослеживается обогащение явнокристаллической серой нижней припочвенной зоны и обеднение верхней прикровельной зоны — запасы этой серы в нижней зоне 60—70%, в верхней зоне 25—35% от общих запасов серы в каждой зоне. Поскольку этот тип руд относится к сложным рудам, состоящим из перемежаемости вторичных и первичных разностей, то в нем представлены все агрегатные разновидности серы при доминирующем положении вторичной явнокристаллической серы, запасы которой составляют 62% от общих запасов серы в данном типе руд, в то время как запасы тонкорассеянной серы равны 30% и сплошной скрытокристаллической — 8%.

В отличие от вторичных руд, руды с первичной серой образуют обособленные пласты и блоки, в которых развита преимущественно первичная скрытокристаллическая сера, а явнокристаллическая сера содержится в незначительном количестве. Это прежде всего относится к рудам с тонкорассеянным осернением, представляющим достаточно мощные (средняя мощность 3,8 м, колебания мощностей от 0,2 до 12 м) и протяженные и согласные пласты и пачки известняков, в которых тонкорассеянная сера решительно доминирует над остальными разностями, что видно из таких данных: запасы тонкорассеянной серы составляют 76%, сплошной скрытокристаллической разности — 10% и явнокристаллической — 14% от общих запасов серы в руде с тонкорассеянным оруденением. Тонкорассеянная сера широко распространена в месторождении, но запасы руды, где она преобладает, то есть руды с тонкорассеянным осернением, составляют только 18% от общих запасов месторождения, причем на Северном участке 21% и на Южном — 13% от запасов каждого участка. В вертикальном разрезе рудной залежи замечается обеднение тонкорассеянной серой нижней припочвенной зоны и повышение ее концентрации вверх по разрезу:

в нижней зоне запасы этой серы составляют 18—20% и в верхней зоне — 45—55% от общих запасов серы в каждой зоне.

Известняковые руды со сплошной скрытокристаллической серой развиты неравномерно в Роздольском месторождении. На Южном участке эти руды незначительно распространены, составляя всего 5% от общих запасов участка, концентрируются главным образом в верхней части рудной залежи в виде тонких (0,1—1 м) согласных пластов и линз. На Северном участке запасы руд со сплошной скрытокристаллической серой увеличиваются до 22% от общих запасов участка. Здесь они представлены согласными пластами и линзами мощностью от 0,5 до 6 м; наиболее часто встречаются мощности от 1—2,5 м, средняя мощность — 2 м; распространены более широко в разрезе рудной залежи, однако наибольшее развитие получили в верхней ее части.

Эти руды характеризуются высокой концентрацией сплошной скрытокристаллической серы (74% от запасов серы в данном типе руд) и самой низкой концентрацией тонкорассеянной серы (15% от запасов серы), распространенной в известняках в промежутках между скоплениями сплошной серы. Явнокристаллическая сера развита здесь незначительно и составляет 11% от общих запасов серы в этом типе руд. Запасы руд со сплошной скрытокристаллической серой составляют 16% от общих запасов месторождения и сосредоточены в основном в верхней зоне рудной залежи.

Глава 3

ТЕКСТУРЫ ИЗВЕСТНЯКОВЫХ СЕРНЫХ РУД

Текстуры известняковых серных руд обусловлены особенностями локализации в известняке серных скоплений, их формой и размерами. В серных рудах Предкарпатья выделяются такие главные текстуры: полосчатая, гнездовая, прожилковая, вкрапленная, тонковкрапленная, друзовая и их комбинации — гнездово-вкрапленная, гнездово-прожилковая, прожилково-вкрапленная и т. п. В каждом типе известняковых серных руд, выделенном по преобладанию агрегатных разновидностей серы, можно встретить все текстуры, однако распространенность их различна.

Для руд с преобладанием явнокристаллической серы наиболее характерна полосчатая, гнездовая, прожилковая и менее — вкрапленная текстура. Руде с преобладанием тонкорассеянной серы свойственна тонковкрапленная, вкрапленная, гнездовая и полосчатая текстуры. В рудах с преобладанием сплошной скрытокристаллической серы наиболее распространены гнездовая, гнездово-вкрапленная и вкрапленная текстуры.

Полосчатая текстура в известняковых серных рудах обусловлена чередованием субпараллельно ориентированных полосок, сложенных явнокристаллической серой и вторичным кальцитом и полосками пелитоморфного известняка с тонкорассеянной и частично сплошной скрытокристаллической серой. Мощность полосок колеблется от нескольких миллиметров до 20—30 мм, а иногда до 100 мм; преобладают полосы мощностью 10—20 мм

Рис. 23. Руда с явнокристаллической серой. Текстура полосчато-ячеистая и ноздревато-ячеистая, ум. $1\frac{3}{4}$.

Светлое — сталактиты вторичного кальцита с кристаллами явнокристаллической серы, темное — известняк с тонкорассеянной серой. Пришлифованная поверхность.



(рис. 16). В тех случаях, когда вторичный кальцит в полосках образует сталактитоподобные формы, соединяющие верхнюю и нижнюю стенки полосок, в последней возникают ноздревато-ячеистые текстуры (рис. 23); если сталактиты не достигают нижней стенки, образуются натечные текстуры (рис. 24).

Гнездовые текстуры обусловлены локализацией серы в гнездовых скоплениях. Размеры гнезд от 5 до 200—300 мм, наиболее распространенный размер 20—40 мм. Форма гнезд чаще неправильная, но встречаются округлые, бобовидные и сплюснутые, линзовидные формы. В гнездах локализуется явнокристаллическая, сплошная скрытокристаллическая сера и псевдоминеральные агрегаты тонкорассеянной серы (рис. 10, 25, 26). В том случае, когда явнокристаллическая сера и вторичный кальцит полностью заполняют эпигенетические пустоты, образуются секреторные текстуры, при неполном заполнении — друзовые текстуры. Сплошная скрытокристаллическая сера всегда полностью заполняет сингенетические пустоты, не оставляя свободных пространств.

В прожилковых текстурах сера образует прожилки мощностью от 1—2 до 20—30 мм, редко больше, длина прожилков до 100—300 мм. Обычно прожилки серы ориентированы по-разному, но наблюдаются случаи субпараллельного расположения. Часто прожилки ветвятся и пересекаются друг с другом. В прожилках в основном развита явнокристаллическая сера, редко встречается сплошная скрытокристаллическая сера, образуя очень ко-

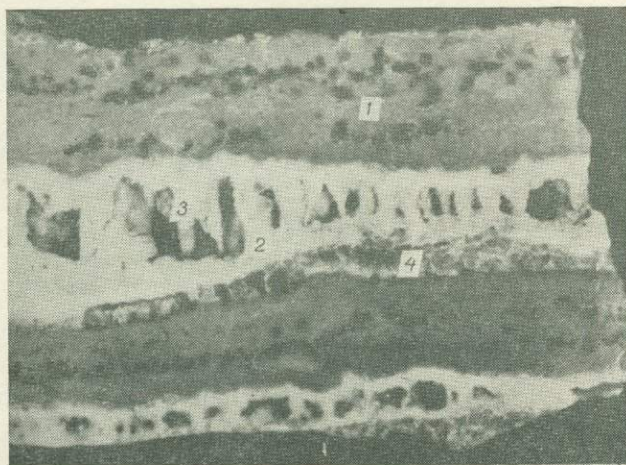


Рис. 24. Руда с явнокристаллической серой, $\times 1\frac{1}{8}$. Текстура полосчато-натечная:

1 — пелитоморфный известняк с тонкорассеянной серой; 2 — вторичный кальцит; 3 — кристаллически-агрегатная разновидность явнокристаллической серы; 4 — зернисто-агрегатная разновидность явнокристаллической серы.

роткие, клиновидные скопления, обычно отходящие от гнезд. Явнокристаллическая сера вместе с вторичным кальцитом обычно полностью заполняет прожилки, но иногда вторичный кальцит отсутствует.

Руды с вкрапленной текстурой характеризуются наличием вкраплений серы размером от 0,25 до 5 мм, в среднем 1—2 мм. Вкрапления представлены явнокристаллической, сплошной скрытокристаллической и тонкорассеянной серой. В последнем случае вкрапления состоят из псевдомоминеральных агрегатов мельчайших кристаллических выделений серы и пелитоморфного кальцита. Вкрапления имеют вид оолитов округлой, овальной, эллипсоидальной и неправильной формы.

Тонковкрапленные текстуры свойственны только рудам с тонкорассеянным оруденением. Здесь тонкие (менее 0,01 мм) кристаллические индивиды тонкорассеянной серы образуют с пелитоморфным известняком сложные агрегатные сростки, как бы пропитывая его. Местами в таких сростках наблюдаются вы-

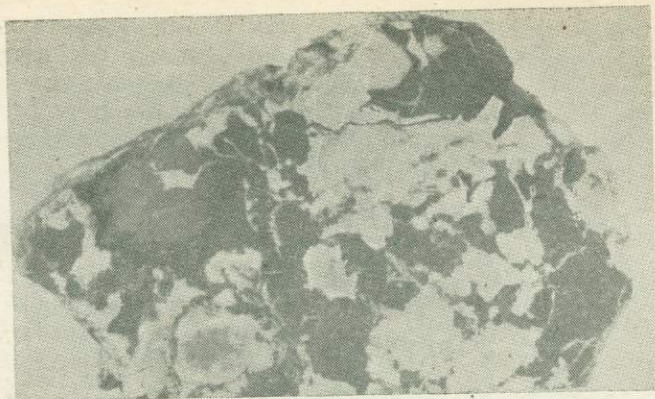


Рис. 25. Руда со сплошной скрытокристаллической серой. Текстура гнездовая, $\frac{3}{4}$ натуральной величины. Светлое — сера, темное — известняк. Пришлифованная поверхность.

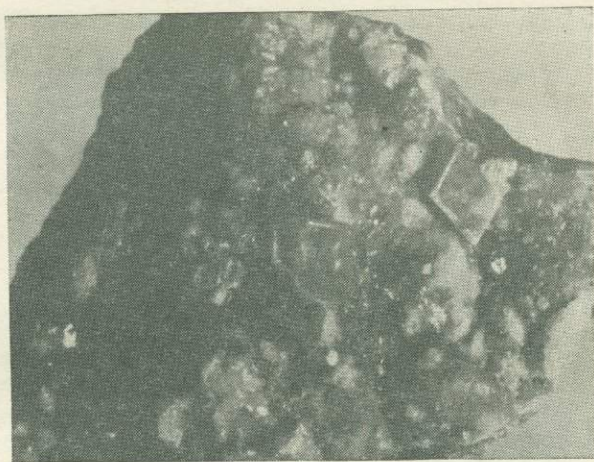


Рис. 26. Гнездовые скопления явнокристаллической серы в известняке, $\frac{3}{4}$ натуральной величины. Светлое — вторичный кальцит, светло-серое — явнокристаллическая сера (кристаллически-агрегатная разность), темно-серое — известняк.

сокие концентрации серы и образуются псевдомоминеральные серные скопления. В зависимости от формы и характера распределения в руде с тонкорассеянным осернением таких скоплений возникают различные текстуры: гнездовые, полосчатые, вкрапленные (рис. 27, 13, 15). Но в большинстве случаев тонкорассеянная сера образует вкрапленные поля, где каждое вкрапление представлено многими кристаллическими индивидами (рис. 12).

Наиболее распространенными комбинациями элементарных текстур являются гнездово-вкрапленная, гнездово-прожилковая (рис. 11), прожилково-вкрапленная и полосчато-вкрапленная. Гнездово-прожилковая, гнездово-вкрапленная и прожилково-вкрапленная текстуры наиболее широко распространены в рудах с преобладанием явнокристаллической серы. Для руд со

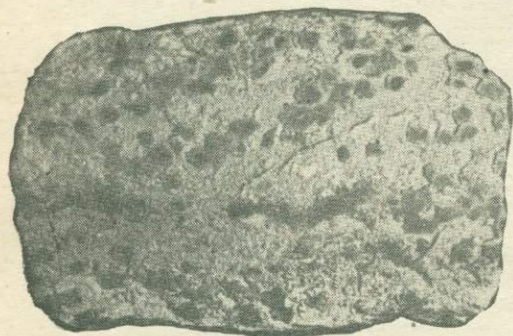


Рис. 27. Руда с тонкорассеянной серой. Текстура гнездовая, $\frac{3}{4}$ натуральной величины.

Темно-серое и серое — псевдомоминеральные скопления тонкорассеянной серы, светлое — известняк. Травленная в соляной кислоте поверхность.

сплошной скрытокристаллической серой наиболее характерна гнездово-вкрапленная текстура и реже встречается гнездово-прожилковая. В рудах с преобладанием тонкорассеянной серы доминируют комбинации полосчато-вкрапленных и гнездово-вкрапленных текстур (рис. 14).

Глава 4

ГЕОЛОГО-ПРОМЫШЛЕННАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ СЕРНЫХ РУД

На основе приведенных принципов составлена геолого-промышленная классификация серных руд Роздольского месторождения, базирующаяся на количественных соотношениях запасов выделенных типов руд и технологически различных агрегатных разновидностей серы, а также на конкретных данных о вещественном составе и текстурных особенностях руд (табл. 37).

Рассмотрению классификации необходимо предварить пояснение к некоторым методам изучения исходных данных для ее составления. Чтобы определить содержания первичной скрытокристаллической и вторичной явнокристаллической серы в сложной руде, производилось раздельное опробование слагающих ее первичных и вторичных руд. Пробы отбирали способом задирки отдельно из известняков с первичной скрытокристаллической серой (первичные руды), располагающихся в промежутках между скоплениями вторичных руд, и отдельно из скоплений (полосок, гнезд, прожилков) вторичной явнокристаллической серы с вторичным кальцитом (вторичные руды). Резкие, четкие контакты

между первичными и вторичными рудами исключают возможность попадания при опробовании одних руд в другие. Для определения содержания тонкорассеянной серы в рудах с преобладанием сплошной скрытокристаллической серы пробы известняка с тонкорассеянным осернением отобраны высверливанием дрелью из промежутков между скоплениями сплошной серы. Установление в рудном керне количественных соотношений агрегатных разновидностей серы произведено визуалью с помощью палетки при большом числе замеров по поверхностям расколотого вдоль оси керна.

Предлагаемая классификация серных руд основана на большом фактическом материале. В ее основу положены 2500 проб из 300 скважин и карьера, по которым проведены 100 полных силикатных анализов, 2300 анализов серы, 1000 определений нерастворимого остатка, 700 анализов SO_3 , 800 анализов SrO , 700 анализов BaO , 50 анализов солянокислых вытяжек, 40 битуминологических анализов.

В геолого-промышленных классификациях серных руд подразделения на группы и подгруппы произведены таким образом. Группы выделены по признаку экзогенного преобразования — окисленные и неокисленные руды, подгруппы — по литологическому признаку — известняковые и глинистые руды. В основу подразделения известняковых серных руд на типы положен главный классификационный признак — содержание технологически различных агрегатных разновидностей серы (явнокристаллической, тонкорассеянной и сплошной скрытокристаллической). На этой основе в подгруппе известняковых серных руд выделены следующие типы: руды с преобладанием явнокристаллической серы; руды с преобладанием тонкорассеянной серы и руды с преобладанием сплошной скрытокристаллической серы.

Поскольку текстурные особенности руд не определяют их технологических свойств, разделение их на текстурные подтипы не произведено и лишь указаны распространенные текстуры в том или ином типе руд.

Предложенная классификация серных руд (табл. 37) содержит все необходимые материалы для решения руднично-геологических, горнотехнических и технологических задач и в определенной мере — генетических задач. В классификации приведены количественные соотношения запасов выделенных геолого-промышленных типов руд, причем они образуют крупные пласты и блоки, что позволяет учитывать их при разработке, а также планировать межзавойную шихтовку. Для каждого типа руд приведены содержания и процентные соотношения общей (валовой) серы, кроме того, показаны содержания и количественные соотношения запасов технологически различных агрегатных разновидностей серы — явнокристаллической, тонкорассеянной и сплошной скрытокристаллической, что обеспечивает технологические расчеты межзавойных шихт при планировании добычи из

Геолого-промышленная классификация серных руд Роздольского месторождения

Группы	Подгруппы	Типы	Текстурная характеристика	Соотношение запасов руд, %			
				Соотношение запасов руд, %	Соотношение общих (валовых) запасов серы, %	Общее (валовое) содержание серы, %	
I. Неокисленные руды	I. Известняковые руды	Руда с преобладанием вторичной явнокристаллической серы	Преобладает полосчатая текстура, встречается гнездово-вкрапленная, гнездово-прожилковая, прожилково-вкрапленная, вкрапленная	45	53	27,2	
		Руда с преобладанием первичной тонкорассеянной серы	Преобладает тонковкрапленная, встречается гнездовая и полосчатая	18	19	23,3	
		Руда с преобладанием первичной сплошной скрытокристаллической серы	Преобладает гнездовая, гнездово-вкрапленная текстура, встречается вкрапленная, гнездово-прожилковая	16	17	24,2	
		Среднее по первичным рудам		34	35	23,7	
		Среднее по известняковым рудам		79	88	26,0	
		II. Глинистые руды, осерненные синтетические глины	Руда с преобладанием первичной скрытокристаллической серы	Преобладает вкрапленная текстура, встречается гнездовая и прожилковая	4	2	10,8
	II. Окисленные руды	III. Продукты окисления с обломками известняковых руд	Среднее по неокисленным рудам		83	90	25,4
					17	10	10,2
		Среднее по неокисленным и окисленным рудам		100	100	23,3	

ждения

Содержание отдельных разновидностей серы			Соотношение запасов серы, %			Содержание нерастворимого остатка, %	Содержание SO ₂ , связанного в гипсе, %	Содержание SrO, %	Содержание BaO, %	Содержание битумов, %	Содержание органического вещества, %
вторичной явнокристаллической	первичной тонкорассеянной	первичной сплошной скрытокристаллической	вторичной явнокристаллической	первичной тонкорассеянной	первичной сплошной скрытокристаллической						
16,7	9,5	1,0	62	30	8	5,0	0,56	0,98	0,10	0,066	0,144
3,3	17,6	2,4	14	76	10	6,4	0,17	0,76	0,10	0,095	0,152
2,9	3,4	17,9	11	15	74	7,5	0,56	0,86	0,06	0,083	0,171
3,1	10,5	10,2	12	46	42	6,9	0,35	0,80	0,08	0,09	0,161
10,8	10,2	5,0	41	38	21	5,8	0,47	0,97	0,10	0,084	0,155
						46,8	4,20	0,33	0,02	0,224	0,892
						7,6	0,60	0,87	0,08	0,09	0,819
						16,0	1,20	1,4	0,6		
						9,0	0,70	0,92	0,13		

нескольких участков. Приведены содержания нерастворимого остатка и SO_3 , связанного в гипсе, которые, как известно, отрицательно влияют на ход обогащения. Затем указаны содержания стронция, бария, битумов и общего углерода, что необходимо для комплексной оценки и решения вопросов очистки серы. Данные о содержаниях и соотношениях запасов первичной и вторичной серы, а также материалы, характеризующие окисленные руды, могут быть полезными для вывода об условиях образования и экзогенного разрушения серных руд.

Касаясь количественных соотношений технологически различных агрегатных разновидностей серы, прежде всего следует отметить решительное преобладание в каждом выделенном типе известняковых руд той разновидности серы, по которой выделен данный тип. Это свидетельствует, во-первых, о четкости количественных границ между выделенными типами известняковых серных руд и, во-вторых, о различных индивидуальных технологических свойствах этих типов руд, обусловленных различным поведением в процессе переработки агрегатных разновидностей серы, по преобладающему содержанию которых и выделены геолого-промышленные типы известняковых серных руд.

Таблица 38

Распределение типов известняковых серных руд в вертикальном разрезе Роздольского месторождения (% к общим запасам в зоне)

Типы руд	Южный участок		Северный участок		
	Нижняя припочвенная зона	Верхняя прикровельная зона	Нижняя припочвенная зона (мощность 2 м)	Средняя зона (мощность 7 м)	Верхняя прикровельная зона (мощность 2 м)
Руда с преобладанием явнокристаллической серы	84	68	66	39	25
Руда с преобладанием тонкорассеянной серы	16	27	24	41	59
Руда с преобладанием сплошной скрытокристаллической серы	—	5	10	20	16

В табл. 38 представлены материалы о распределении выделенных типов известняковых серных руд в вертикальном разрезе рудной залежи. Эти материалы могут быть полезными и для горнотехнических расчетов, и для геологических выводов. Как показывает табл. 38, известняковые руды с вторичной явнокристаллической серой тяготеют в основном к нижней припочвенной зоне рудной залежи, а вверх по разрезу количество этих руд закономерно уменьшается. В распределении руд с первичной скрытокристаллической серой (как тонкорассеянной, так и сплошной) наблюдается обратная картина — они концентрируются преимущественно в верхней части рудной залежи.

ВЕЩЕСТВЕННЫЙ СОСТАВ ИЗВЕСТНЯКОВЫХ СЕРНЫХ РУД

Здесь приводится вещественный состав как геолого-промышленных, так и генетических (первичных и вторичных) типов известняковых серных руд, причем для генетических типов материалы представлены только по Южному участку, а для промышленных типов — и по Южному, и по Северному. Во всех случаях характеризуются известняковые серные руды в чистом виде, то есть без примеси глинистых и окисленных руд.

Известняковые руды с преобладанием явнокристаллической серы

Поскольку руды с преобладанием явнокристаллической серы по генетическому признаку относятся к сложным рудам, состоящим из тесной перемежаемости первичных и вторичных руд, то здесь мы отдельно приводим материалы о вещественном составе для сложных, первичных и вторичных руд.

Сложные руды (перемежаемость первичных и вторичных руд)

Материалы о содержании главнейших компонентов, составляющих руды с преобладанием явнокристаллической серы (сложные руды), приведены в табл. 39. В связи с тем, что наиболее распространенными текстурами в сложных рудах являются полосчатая, прожилково-вкрапленная и гнездово-вкрапленная, данные о содержании главных компонентов даются для всех текстурных разновидностей (только для Южного участка).

Таблица 39

Содержание главнейших компонентов в известняковых рудах с преобладанием явнокристаллической серы

Характеристика руд	Содержание, %		
	Серы	Нерастворимый остаток	SO ₂ общ.
Руды Южного участка:			
с полосчатой текстурой	31,4	4,7	0,59
с прожилково-вкрапленной текстурой	30,1	4,3	0,36
с гнездово-вкрапленной текстурой	30,2	4,5	0,46
Среднее по Южному участку	30,9	4,6	0,52
Руды Северного участка	25,2	5,3	1,21
Среднее по месторождению	27,2	5,0	0,96

Как показывает табл. 39, уровень осернения во всех текстурных разностях сложных руд Южного участка высок и примерно одинаков; близки также содержания нерастворимого остатка и SO_3 . Следует отметить значительное обогащение руд с полосчатой текстурой стронцием. Руды Северного участка отличаются меньшим содержанием серы и повышенным содержанием нерастворимого остатка и SO_3 .

Таблица 40

Химический и минеральный состав (%) сложных серных руд (с преобладанием явнокристаллической серы)

Компоненты	Южный участок* (среднее из шести анализов)	Северный участок**	Минералы	Южный участок	Северный участок
SiO_2	0,64	1,80	Кальцит	64,00	68,00
TiO_2	0,04	0,07	Сера	30,90	25,40
Al_2O_3	1,90	0,85	Гипс	0,45	1,25
Fe_2O_3	0,37	0,30	Барит	0,32	0,20
MnO	0,04	0,04	Целестин	0,40	0,94
CaO	36,39	38,60	Кварц, халцедон, вулканическое стекло	0,25	} 4,20
MgO	0,60	0,77	Полевые шпаты	0,01	
BaO	0,21	0,13	Глауконит	0,04	
SrO	0,22	0,53	Гранат, циркон, рутил, пироксен, амфибол, турмалин	0,01	
K_2O	0,14	0,25	Биотит, мусковит	0,01	
Na_2O	0,14	0,09	Пирит и гидроокислы железа	0,08	} 100,00
S	30,90	25,40	Глинистые минералы	3,53	
SO_3	0,52	1,21	Сумма	100,00	
CO_2	28,00	30,46			
H_2O	0,11	0,13	Нерастворимый остаток	4,6	5,3
P_2O_5	Не опр.	0,04			
П.п.п.	0,30	Не опр.			
Сумма	100,52	100,67			

* Анализы выполнены в лаборатории геологического факультета Львовского государственного университета. Аналитик О. А. Григорович.

** Анализ выполнен в лаборатории УкрНИГРИ. Аналитик М. И. Олейник.

Материалы о химическом и минеральном составе сложных руд (с преобладанием явнокристаллической серы) приведены в табл. 40. Химический состав сложных руд Южного и Северного участков почти одинаков, если не считать различий в содержании серы. Содержащиеся в рудах Al_2O_3 , SiO_2 и щелочи входят преимущественно в состав глинистых минералов. Минеральный состав сложных руд этих двух участков также близок, различия наблюдаются в содержании серы, гипса и целестина.

Первичные руды с тонкорассеянной серой, входящие в состав сложных руд

Как отмечалось выше, эти руды занимают промежутки между скоплениями вторичной руды (явнокристаллической серы с вторичным кальцитом) в сложных рудах и представлены первичным пелитоморфным известняком с тонкорассеянной серой. Характер этих промежутков зависит от текстурных особенностей сложных руд.

Для изучения вещественного состава первичных руд с тонкорассеянной серой на Южном участке отобраны средние пробы из трех главных текстурных разновидностей сложных руд. Естественно, пробы отбирались из промежутков между скоплениями вторичных руд, без захвата последних. Результаты химических анализов этих проб приведены в табл. 41.

Таблица 41

Химический состав (%) первичных руд,
входящих в состав сложных руд

Компоненты	Руда с тонкорассеянной серой из промежутков между скоплениями вторичной руды			среднее
	в рудах с полосчатой текстурой	в рудах с прожилково-вкрапленной текстурой	в рудах с гнездово-вкрапленной текстурой	
SiO ₂	2,07	1,90	1,80	1,9
TiO ₂	0,04	0,01	0,05	0,3
Al ₂ O ₃	1,30	1,20	1,30	1,27
Fe ₂ O ₃	0,42	0,10	0,20	0,24
FeO	0,18	—	0,24	0,14
MnO	0,04	0,03	0,02	0,03
CaO	40,90	42,30	41,32	41,50
MgO	0,48	0,80	0,90	0,73
BaO	0,19	0,08	0,07	0,11
SrO	0,11	0,10	0,09	0,10
K ₂ O	0,13	0,13	0,14	0,13
Na ₂ O	0,10	0,06	0,08	0,08
SO ₃	0,66	0,21	0,21	0,36
CO ₂	31,62	33,18	32,60	32,46
S	18,5	19,9	20,5	19,63
H ₂ O	0,90	0,34	0,38	0,54
П.п.п.	2,36	—	—	0,8
Сумма	100,00	100,34	99,90	100,32
Н.о.	5,2	4,5	4,9	4,3

Химические анализы произведены в лаборатории ИОНХ АН УССР, Одесса, Аналитики Ф. Е. Бекман, А. В. Скалацкая.

Материалы этой таблицы свидетельствуют о том, что химический состав первичных руд с тонкорассеянной серой во всех текстурных типах серных руд близок. Сходность химического состава лучше всего иллюстрируется близостью содержания в

рассматриваемых рудах нерастворимого остатка и серы, которые являются главными показателями степени изменчивости состава серных руд. Это может быть еще одним доказательством первичного присхождения руд с тонкорассеянной серой, представляющих общую основу, на которую затем наложались вторичные руды. Интересно, что содержание серы в первичных рудах с тонкорассеянной серой, входящих в состав сложных руд, ниже, чем в обособленных рудах с тонкорассеянным осернением. Возможно, это связано с процессами перекристаллизации при образовании вторичной явнокристаллической серы.

Таблица 42

Минеральный состав (%) первичных руд, входящих в состав сложных руд

Минералы и минеральные группы	Минеральный состав руд с тонкорассеянной серой из промежутков между скоплениями вторичной руды			
	в руде с полосчатой текстурой	в руде с прожилково-вкрапленной текстурой	в руде с гнездово-вкрапленной текстурой	среднее
Кальцит	75,4	75,7	74,3	75,1
Сера	18,5	19,9	20,5	19,63
Гипс	0,90	0,20	0,29	0,46
Барит	0,29	0,12	0,10	0,17
Целестин	0,20	0,18	0,16	0,18
Глинистые и другие аллотипгенные минералы	4,71	3,90	4,65	4,46
Сумма	100,00	100,00	100,00	100,00
Нерастворимый остаток	5,2	4,5	4,9	4,9

Данные о минеральном составе первичных руд с тонкорассеянной серой из сложных руд приведены в табл. 42. Таблица показывает, что 75% первичной руды с тонкорассеянной серой составляет кальцит, слагающий пелитоморфный, слабо перекристаллизованный известняк. Барит и целестин распространены в этой руде незначительно, а главную часть нерастворимого остатка составляют глинистые и другие терригенные минералы. В рассматриваемых рудах не встречены концентрированные скопления сульфатов и содержание в них гипса ничтожно мало — 0,46%.

Вторичные серные руды, входящие в состав сложных руд

Ранее указывалось, что ко вторичным серным рудам относятся агрегатные скопления вторичной явнокристаллической серы и перекристаллизованного кальцита, занимающие эпигенетические пустоты в пелитоморфном известняке с первичной тонкорас-

сеянной серой и четко от него отграниченные. Вторичный кальцит, являясь для явнокристаллической серы жильным минералом, одновременно служит для нее, согласно принятой нами классификации, и вмещающей породой. Первичная сера (тонкорассеянная и сплошная) во вторичных рудах отсутствует.

Для изучения вещественного состава вторичных серных руд из них отобраны пробы отдельно для полосчатых (120 проб), прожилково-вкрапленных (25 проб) и гнездово-вкрапленных (50 проб) текстурных разновидностей сложных руд. Пробы взяты из агрегатов явнокристаллическая сера—вторичный кальцит, а также из ассоциирующих с ними аутигенных — целестина, барита и кварца, выполняющих полосы, прожилки и гнезда.

Все 195 частных проб подвергнуты анализу на серу, стронций, барий и SO_3 , из них составлены для каждой текстурной разновидности средние пробы вторичных серных руд, результаты химического и минералогического исследования которых представлены в табл. 43 и 44.

Как показывают таблицы, главное место во вторичных рудах занимает сера (67%), кальцит отодвинут на второй план (29%), в то время как в первичных рудах доминирующая роль принадлежит кальциту (75%), а сера занимает подчиненное положение.

Таблица 43

Химический состав вторичных серных руд

Компоненты	Вторичные руды из сложных руд полосчатой текстуры	Вторичные руды из сложных руд прожилково-вкрапленной текстуры	Вторичные руды из сложных руд гнездово-вкрапленной текстуры	Среднее
SiO_2	0,10	0,10	0,27	0,16
TiO_2	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.
Al_2O_3	0,33	0,26	0,21	0,27
Fe_2O_3	0,02	0,04	0,03	0,03
CaO	21,30	10,58	15,64	15,84
MgO	0,21	0,14	0,13	0,16
MnO	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.
BaO	0,10	0,69	1,22	0,67
SrO	1,42	0,73	0,69	0,94
Na_2O	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.
K_2O	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.
SO_3	1,60	1,04	1,30	1,31
CO_2	16,31	7,96	11,46	11,91
S	57,60	77,80	67,3	67,6
H_2O^-	0,76	0,85	0,79	0,80
Сумма	99,75	100,19	99,04	99,69
Н.о.	3,5	2,8	3,4	3,3

Химические анализы произведены в лаборатории ИОНХ АН УССР, Одесса. Аналитики Ф. Е. Бекман, А. Д. Лагутина.

Минеральный состав вторичных серных руд

Минералы и минеральные группы	Количественные соотношения минералов, %			
	Вторичные руды из сложных руд полосчатой текстуры	Вторичные руды из сложных руд прожилково-вкрапленной текстуры	Вторичные руды из сложных руд гнездово-вкрапленной текстуры	Среднее
Кальцит	38,2	18,4	29,1	29,0
Сера	57,6	77,8	67,3	67,6
Гипс	Нет	0,15	0,16	0,10
Барит	0,62	1,05	1,80	1,2
Целестин	2,52	1,29	1,22	1,7
Глинистые и другие аллотигенные минералы	0,36	0,46	0,38	0,40
Сумма	100,00	100,00	100,00	100,00
Нерастворимый остаток	3,5	2,8	3,4	3,3

ние (19%). При столь резких различиях в соотношениях главных компонентов не может быть и речи об одинаковых условиях образования этих двух типов руд. Характерно для вторичных руд значительное обогащение целестином и баритом, образующими большие скопления крупных, хорошо выраженных кристаллов, не встречающихся непосредственно в первичной руде, что позволяет отнести эти минералы к аутигенным образованиям, возникшим в процессе гидрогенеза. Вторичные руды обеднены глинистыми и другими аллотигенными минералами, что естественно, так как и явнокристаллическая сера, и вторичный кальцит очистились от них в процессе перекристаллизации. Все это, несомненно, доказывает вторичное происхождение явнокристаллической серы и ассоциирующего с ней кальцита, слагающих вторичные руды.

Известняковые руды с преобладанием тонкорассеянной серы (с тонкорассеянным оруденением)

К рудам с тонкорассеянным оруденением относятся известняковые руды со значительным преобладанием первичной тонкорассеянной серы (76%) над остальными агрегатными разновидностями. Эти руды образуют крупные, обособленные от других типов руд пласты и линзы, распространенные преимущественно в средней и верхней частях рудной залежи.

Материалы о химическом и минеральном составе руд с преобладанием тонкорассеянной серы приведены в табл. 45.

Для руд с тонкорассеянным оруденением характерно несколько повышенное содержание Al_2O_3 , SiO_2 и пониженное

Химический и минеральный состав (%) известняковых серных руд с тонкорассеянным оруденением

Компо- ненты	Южный участок* (среднее из двух анализов)	Северный участок**	Минералы	Южный участок	Северный участок
SiO ₂	2,92	2,36	Кальцит	68,10	71,00
TiO ₂	0,04	0,10	Сера	24,60	22,40
Al ₂ O ₃	1,42	1,65	Гипс	0,44	0,35
Fe ₂ O ₃	0,44	0,35	Барит	0,24	0,12
MnO	0,02	0,06	Целестин	0,31	0,63
CaO	38,22	39,90	Кварц, халцедон, вулкани- ческое стекло	0,33	5,50
MgO	1,03	0,63	Полевые шпаты	Ед. зер.	
BaO	0,16	0,08	Глауконит	0,01	
SrO	0,18	0,36	Гранат, циркон, рутил, пи- роксен, амфибол, турмалин	Ед. зер.	
K ₂ O	0,18	0,25	Пирит и гидроокислы желе- за	0,5	
Na ₂ O	0,16	0,09	Биотит, мусковит	Ед. зер.	100,00
S	24,6	22,40	Глинистые минералы	5,92	
SO ₃	0,62	0,52	Сумма	100,00	100,00
CO ₂	30,00	31,68	Нерастворимый остаток	6,7	6,3
H ₂ O ⁻	0,65	0,13			
P ₂ O ₅	Не опр.	0,06			
П.п.п.		Не опр.			
Сумма	100,00	100,62			

* Анализ выполнен в лаборатории геологического факультета ЛГУ. Аналитик Е. М. Цвик.

** Анализ выполнен в лаборатории УкрНИГРИ. Аналитик М. И. Олейник.

содержание стронция и бария. Основным компонентом в этих рудах является первичный пелитоморфный кальцит, барит и целестин распространены незначительно. Набор минералов в рудах с тонкорассеянным осернением такой же, как и в остальных типах серных руд и бессерных известняках. Здесь наблюдается пониженное содержание серы и некоторое повышение содержания нерастворимого остатка, основная часть которого состоит из глинистых минералов с примесью тонкодисперсного кварца. Однако следует отметить, что не подтверждается распространенное в литературе мнение (И. И. Алексенко, 1967) о преимущественном развитии тонкорассеянной серы в известняках, значительно обогащенных глиной, в так называемых глинистых известняках. Состав руд с тонкорассеянным оруденением на Южном и Северном участках идентичен и, таким образом, эти руды по составу более устойчивы, нежели руды с преобладанием явнокристаллической серы, что отчетливо видно при сопоставлении табл. 39 и 45.

Известняковые руды с преобладанием сплошной скрытокристаллической серы

Руды со сплошной скрытокристаллической серой слагают достаточно крупные пласты, что особенно характерно для Северного участка. Здесь сплошная скрытокристаллическая сера занимает доминирующее положение (74%), на долю тонкорассеянной серы приходится 15%, доля явнокристаллической серы составляет всего 11%. Сплошная скрытокристаллическая сера локализуется в виде сплошных мономинеральных скоплений в пелитоморфном известняке с тонкорассеянной серой, в котором местами встречаются небольшие скопления явнокристаллической серы. Границы сплошных серных скоплений с пелитоморфным известняком резкие, без каких-либо переходов. Устанавливается повышенное содержание сплошной скрытокристаллической серы в известняках, обогащенных глинистым материалом, и наибольшая ее концентрация в верхней части рудной залежи.

Материалы о химическом и минеральном составе руд с преобладанием сплошной скрытокристаллической серы приведены в табл. 46.

В рудах со сплошной скрытокристаллической серой по сравнению с другими типами серных руд наиболее высокое содержание SiO_2 и Al_2O_3 , что свидетельствует о повышенной гли-

Таблица 46

Химический и минеральный состав (%) известняковых руд с преобладанием сплошной скрытокристаллической серы

Компоненты	Южный участок*	Северный участок**	Минералы	Южный участок	Северный участок
SiO_2	4,76	2,97	Кальцит	66,50	67,00
TiO_2	0,06	0,10	Сера	24,70	24,20
Al_2O_3	1,25	2,01	Гипс	0,98	1,42
Fe_2O_3	0,47	0,40	Барит	0,27	0,04
MnO	0,11	0,04	Целестин	0,12	0,67
CaO	36,40	38,11	Глинистые и другие аллотипные минералы	7,43	6,67
MgO	0,43	0,54	Сумма	100,00	100,00
BaO	0,18	0,03			
SrO	0,07	0,38			
K_2O	0,27	0,09	Нерастворимый остаток	7,8	7,4
Na_2O	0,12	0,26			
S	24,70	24,20			
SO_3	0,60	1,10			
CO_2	29,26	29,79			
H_2O^-	0,46	0,18			
P_2O_5	Не опр.	0,04			
П.п.п.	0,60	Не опр.			
Сумма	99,74	100,24			

* Анализ выполнен в проблемной лаборатории геологического факультета ЛГУ, Аналитик С. М. Цвик.

ности известняков, вмещающих серу. Содержание стронция и бария в этих рудах на уровне, характерном для первичных серных руд. Содержание нерастворимого остатка в рудах со сплошной скрытокристаллической серой более высокое, чем в остальных типах известняковых серных руд.

Наблюдается постоянство состава руд со сплошной скрытокристаллической серой на Южном и Северном участках месторождения, чем эти руды отличаются от руд со вторичной явнокристаллической серой. Устойчивость состава является характерной чертой всех типов серных руд с первичной скрытокристаллической серой как со сплошной, так и с тонкорассеянной. Эта особенность свойственна седиментогенным образованиям и не типична для метасоматических образований.

Для установления характера распределения главных компонентов, слагающих руды с преобладанием сплошной скрытокристаллической серы, на Южном участке проведено опробование известняков с тонкорассеянной серой из промежутков между сплошными серными скоплениями. Результаты химических анализов отобранных проб в сопоставлении с валовым составом рассматриваемого типа руд Южного участка и составом сплошной скрытокристаллической серы приведены в табл. 47.

Таблица 47

Распределение главных компонентов в руде со сплошной скрытокристаллической серой

Типы руд	Содержание, %		
	Серя	Нерастворимый остаток	SO ₂
Руда с преобладанием скрытокристаллической серы	24,7	7,8	0,6
Руда с тонкорассеянной серой из промежутков между скоплениями сплошной серы	5,23	15,2	0,7
Сплошная скрытокристаллическая сера	99,87	0,13	

Материалы табл. 47 показывают следующее: сплошная скрытокристаллическая сера концентрируется преимущественно в известняках, обогащенных глиной и другими терригенными минералами. Содержание нерастворимого остатка в известняках с тонкорассеянной серой из промежутков между сплошными скоплениями серы (15,2%) почти в три раза превышает содержание в аналогичных известняках из других типов известняковых руд. В то же время в известняках из промежутков содержание тонкорассеянной серы почти в четыре раза ниже, чем в известняках из других типов руд. Содержание минеральных примесей в сплошной скрытокристаллической сере чрезвычайно низко, поэтому общее содержание нерастворимого остатка в валовой руде ниже указанной выше цифры.

Раздел VI

УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ РОЗДОЛЬСКОГО СЕРНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Вопрос о происхождении серных месторождений Предкарпатъя в настоящее время продолжает оставаться дискуссионным. Одни исследователи относят эти месторождения к сингенетическим с вмещающими породами, другие — к эпигенетическим образованиям. В последние годы широкое распространение приобрел метасоматический вариант эпигенеза.

В настоящем разделе мы ставим целью изложить конкретный материал, который, пополняя имеющиеся данные об условиях образования Роздольского месторождения, мог бы служить базой для дальнейших генетических построений и выводов. В связи с этим здесь приводится объективный фактический материал о литологии и минералогии серных руд и вмещающих пород, о закономерностях распределения в серных рудах агрегатных разновидностей серы, аллотигенных и аутигенных минералов, о количественных соотношениях первичных и вторичных руд, об изотопном составе карбонатного углерода и о составе водных вытяжек из включений в сере и некоторых других минералах. Естественно, этот материал базируется на данных о вещественном составе руд и пород, приведенных в предыдущих разделах. Анализ всех изложенных материалов приводит нас к выводу об образовании серы Роздольского месторождения в условиях морской лагуны одновременно с образованием вмещающих известняков.

Глава I

КРАТКИЙ ОБЗОР СУЩЕСТВУЮЩИХ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ О ГЕНЕЗИСЕ СЕРНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ПРЕДКАРПАТЪЯ

Большинство исследователей Предкарпатских серных месторождений относит серу к эпигенетическим образованиям (И. И. Алексенко, 1967; Д. Л. Бобровник, 1965; А. П. Виноградов и др., 1961; В. И. Колтун, 1966; А. С. Соколов, 1965; Е. И. Вульчин и др., 1971). Существует несколько вариантов эпигенетической гипотезы образования серы, главнейшие из которых заключаются в следующем.

А. С. Соколов (1965) полагает, что сера образовалась в сформировавшихся известняках, которые контактировали с гипсами в зоне смешения глубинных хлоридных щелочноземельно-натриевых растворов, несущих углеводородные соединения, с инфильтрационными сульфатными водами. В этих условиях происходило восстановление сульфат-иона, возникшего при растворении гипса. В результате этого образовывалась сера, отлагавшаяся в пустотах известняка, возникших под влиянием уголекислоты, выделившейся при редукции сульфат-иона. Кроме того, находящиеся в глубинных растворах щелочноземельные металлы при взаимодействии с сульфат-ионами выпадали, и таким образом возникали целестин, барит и вторичный гипс.

При такой трактовке приходится предположить обязательный контроль сероотложения разрывными нарушениями, подводящими и распределяющими глубинные растворы с органикой, и локализирующую роль глинистых экранов, ограничивающих распределение этих растворов вверх по разрезу.

По И. И. Алексенко (1967), сероводород, являющийся источником серы, возникал путем восстановления сульфат-иона пластовых подземных вод, циркулировавших в известняковом горизонте, углеводородными соединениями, причем этот процесс сопровождался выщелачиванием известняков выделявшейся уголекислотой. Сероводород окислялся свободным кислородом вод до серы, которая отлагалась в пустотах, образовавшихся при выщелачивании известняков. Образование серы регулировалось скоростью выделения сероводорода и интенсивностью подтока кислородсодержащих вод. Максимум серы выпадал, когда на две грамм-молекулы сероводорода поступала одна грамм-молекула кислорода. По И. И. Алексенко, такие условия имели место только в краевых частях горизонта подстилающих гипсоангидритов, а при удалении от них на 500—600 м в сторону сплошных сульфатных полей, а также за пределами горизонта гипсоангидритов процесс сероотложения прекращался. И. И. Алексенко (1967) отмечает следующие закономерности в локализации серы в месторождениях Предкарпатья, хорошо увязанные с его генетической схемой, но в значительной мере не подтверждающиеся на Роздольском месторождении: 1. Месторождения располагаются в известняках по контурам полей гипсоангидритов; максимальная концентрация серы в рудах наблюдается на контактах с сульфатами, и с удалением от них содержание серы закономерно падает. 2. Промышленная концентрация серы наблюдается в мощных (более 0,5 м) известняках. С уменьшением мощности содержание серы снижается и рудный горизонт выклинивается. 3. Сера в известняках заполняет поры, каверны и трещины; ее содержание находится в прямой зависимости от кавернозности и трещиноватости известняков.

А. П. Виноградов и др. (1961) пришли к заключению, что сера и известняк являются парагенными эпигенетическими образо-

ваниями. Они возникли за счет восстановления части уже сформированной гипсоангидритовой толщи под влиянием сульфатредуцирующих бактерий, которые использовали органические вещества нефтяного ряда, поступающие по глубинному разлому со стороны Предкарпатского прогиба. Основанием для этого вывода служит облегченный по сравнению с морскими образованиями изотопный состав серы и карбонатного углерода, что является, по мнению авторов, следствием фракционирования изотопов в результате микробиологических процессов. Таким образом, согласно этим авторам, сера и известняк являются одновременными образованиями, возникшими в результате микробиологического восстановления гипсоангидритов до сероводорода и последующего окисления его до серы.

При рассмотрении последней гипотезы следует иметь в виду, что суммарный баланс продуктов микробиологической редукции сульфатов до сероводорода с последующим окислением его до серы ($\text{CaSO}_4 + 2\text{C}_{\text{орг}} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{S} + \text{CaCO}_3 + \text{CO}_2$; $\text{H}_2\text{S} + 1/2\text{O}_2 = \text{S} + \text{H}_2\text{O}$) таков, что на 24,4% биогенной серы должно приходиться 75,6% биогенного (облегченного) по изотопному составу

углерода известняка, и теоретическое отношение $\frac{\text{CaCO}_3}{\text{S}}$ должно

быть равно 3,12. Вследствие этого трудно объяснить с позиции микробиологического метасоматоза наличие в составе сероносного известнякового горизонта известняков с биогенным, облегченным изотопным составом, не содержащих серы.

Один из сторонников метасоматического превращения гипсоангидритов в серные руды Г. Т. Саксеев (1970) выделяет две генетические группы известняков Предкарпатья: 1. Широко распространенные в регионе седиментогенные (хемогенные) первичные известняки, не имеющие отношения к серообразованию. 2. Метасоматические по гипсоангидритам сероносные вторичные известняки, узко локализованные пределами серных месторождений. По Саксееву, первая группа известняков характеризуется тяжелым изотопом углерода (δC^{13} от +0,2 до -2,7%), а вторая — легким (δC^{13} от -3,2 до -6,5%).

Таким образом, Г. Т. Саксеев считает, что углерод морских хемогенных известняков может быть обогащен легким изотопом до значений δC^{13} -2,7%, что является новым для изотопной геологии.

По утверждению сторонников метасоматической гипотезы, доказательствами замещения гипсоангидритов серными рудами являются следующие особенности серных месторождений Предкарпатья: постепенные переходы серных руд в гипсоангидриты; унаследованность серными рудами текстур и структур гипсоангидритов; унаследованность вторичными известняками мощности гипсоангидритов; облегченный изотопный состав углерода из вторичных известняков.

Нетрудно видеть, что эпигенетические гипотезы образования серных месторождений определяют контроль сероотложения разрывными нарушениями, проводящими и распределяющими растворы с органикой, а также локализирующую роль глинистых экранов, ограничивающих распространение этих растворов и образовавшегося сероводорода вверх по разрезу. Кроме того, при метасоматическом замещении вследствие избирательности процессов микробиологического метасоматоза гипсоангидритов неизбежны неправильные прерывистые рудные залежи с несогласными, «изъеденными» контактами с сульфатами и постепенными переходами между ними и серными рудами, а также наличие останцев незамещенных гипсоангидритов в рудной залежи и секущие контакты в вертикальном разрезе между рудными телами и гипсоангидритовым пластом как следствие тектонического контроля.

Гипотеза сингенетического образования серы Предкарпатских месторождений разделяется немногими геологами (М. В. Иванов, 1964; С. К. Кропачева, 1971; Б. В. Мерлич, Н. М. Даценко, 1969). Сущность ее состоит в следующем. Сера образуется и накапливается в лагунных морских бассейнах одновременно с образованием вмещающих ее известняков. При определенных физико-химических условиях в донных илах лагун, обогащенных органическим веществом отмирающего планктона или привнесенной органикой, в восстановительной среде развиваются сульфатредуцирующие бактерии, которые восстанавливают растворенные сульфаты до сероводорода за счет анаэробного окисления органики до углекислоты. Сероводород, поднимаясь в верхние слои водного бассейна, попадает в зону, обогащенную кислородом, и окисляется до серы при участии микроорганизмов или химическим путем. Выделившаяся сера опускается в донную часть лагуны и накапливается вместе с механическими и химическими осадками.

В последние годы гипотеза сингенеза серы нашла дальнейшее развитие в работе М. В. Иванова (1964), который привлек для решения этой проблемы фундаментальные микробиологические исследования. И. В. Иванов убедительно показал, что известняк и сера — парагенные сингенетические образования — возникли в лагунных условиях в общем процессе микробиологического восстановления сульфатов. Необычный для морских образований облегченный изотопный состав серы и углерода известняков он объясняет фракционированием изотопов в результате жизнедеятельности микроорганизмов в донных илах лагунных бассейнов, а не в сформированных сульфатных породах, как это утверждают сторонники эпигенетического метасоматоза.

Естественно, сингенетическая гипотеза образования серных месторождений Предкарпатья определяет следующие их основные черты: 1. Приуроченность месторождений к определенному стратиграфическому горизонту. 2. Связь месторождений со стро-

го определенным литолого-фациальным комплексом. 3. Пластовая форма рудных залежей и согласное с общим напластованием пород их залегание. 4. Отчетливые согласные контакты между рудной залежью, ее кровлей и почвой без «изъеденных» границ, постепенных переходов и реликтов замещения. 5. Независимость пространственного положения рудных залежей и степени их серонасыщенности от разрывных структур.

В заключение следует отметить, что в представлениях исследователей нет ясности и необходимой доказательности в механизме сероотложения, в особенности при метасоматическом замещении гипсоангидритов. Не все исследователи признают роль микроорганизмов в серообразовании, нет единой точки зрения о месте образования сероводорода как источника серы. Неясным и спорным является вопрос об источниках и характере органических веществ, участвующих в серообразовании, а также о процессах миграции и перекристаллизации первично отложившейся серы.

Глава 2

ЗАВИСИМОСТЬ СТРОЕНИЯ И МОРФОЛОГИИ МЕСТОРОЖДЕНИЯ ОТ ЛИТОЛОГО-ФАЦИАЛЬНЫХ И СТРУКТУРНЫХ ФАКТОРОВ

Месторождение располагается в известняковом горизонте верхнего тортона, протянувшегося к югу и западу далеко (4—5 км) за пределы рудной залежи. К востоку известняковый горизонт в большей своей части выклинивается, и восточный контур рудной залежи в общих чертах повторяет границу известняков (рис. 1). Залегающие на гипсах к востоку от месторождения изолированные, маломощные (до 2—3 м) линзы известняков представлены афанитовыми разностями с утяжеленным изотопным составом карбонатного углерода. Неосерненные известняки за пределами южного фланга месторождения представляют мощную (до 30 м) толщу обычных неафанитовых известняков с облегченным изотопным составом углерода (рис. 1). Прослой или другие скопления гипсоангидритов в известняках не обнаружены, но широко распространены прослой глин, отсутствующие в сульфатной толще.

В пределах рудной залежи и в восточной части рудного поля известняки подстилаются широко развитой здесь гипсоангидритовой толщей, которая в западном направлении выклинивается близ западного контура рудной залежи, как бы ограничивая ее распространение. К западу оруденение не заходит далее 0,5—1,0 км от границ гипсоангидритов. Однако гипсоангидритовая толща не имеет сплошного распространения и местами известняки как осерненные, так и бессерные залегают непосредственно

на бессульфатных породах нижнего тортона и мела (рис. 1, 2, 8). С позиции эпигенетического метасоматоза это можно было бы объяснить полным замещением сульфатной толщи известняком и серой, если бы этому не противоречили полное отсутствие серы в неосерненных известняках, согласные, плавные выклинивания прилегающих гипсоангидритов и отсутствие секущих границ. Больше оснований объяснить это явление изменениями фациальных условий осадконакопления (соленость, температура, аэрация), по-видимому, связанными с поднятиями эродированного догипсового ложа (рис. 1, 8).

Известняковый горизонт продолжается за пределами рудной залежи без изменений условий залегания, состава, строения и без скачкообразных перепадов мощности. Он неизменно занимает согласное положение относительно подстилающих гипсоангидритов, покрывающих глины и характеризуется резкими, ровными контактами с ними и согласными, постепенными, плавными выклиниваниями по периферии. Такие черты характерны для седиментогенных отложений. Их трудно объяснить с позиций метасоматического замещения гипсоангидритовой толщи, при котором неизбежны избирательность процесса (вызванная неоднородностью сульфатной толщи и контролем метасоматоза разрывными нарушениями) и, как следствие, неправильные, прерывистые залежи известняков с секущими контактами с гипсоангидритами и постепенными переходами в них.

Рудная залежь приурочена к нижней части известнякового пласта и за его пределы не выходит. Она представлена непрерывным пластообразным телом, залегающим согласно с вмещающими породами. Контур рудной залежи извилистый, с крупными, плавными заливами и выступами, напоминает очертания лагун. Контакты рудной залежи с подстилающими гипсами и покрывающими бессерными известняками четкие, без постепенных переходов. Выклинивание рудной залежи и переход ее по простиранию в неосерненные известняки происходит плавно и постепенно, по согласным линиям; внезапных тупых выклиниваний и несогласных наслоению границ нет. Оруденение прекращается не только в связи с уменьшением мощности известняков, как это утверждает И. И. Алексенко (1967), но и в мощных известняках, что хорошо видно на рис. 1, 2 и 8.

В рудной залежи и бессерных известняках нет реликтов гипса не только в виде макроскопически обнаруживаемых останцев, но и в рассеянном виде (содержание SO_3 — до 1%). Это противоречит метасоматической гипотезе, ибо трудно представить, чтобы контролирующийся разрывной тектоникой процесс замещения перемежающихся гипсов и ангидритов, неодинаково поддающихся метасоматозу, прошел по всей толще равномерно и полностью. Привлекают внимание резкие, «не изъеденные» контакты между рудной залежью и гипсами, не несущие обогащения серой, и смешения карбонатного материала с сульфатным, обычно экраниру-

емые пластом плотных, слоистых глин. Это обстоятельство несовместимо с предположениями о метасоматическом замещении сульфатов известняками с серой. Следует также отметить широкое распространение в серной залежи согласных, четко отграниченных прослоев слоистых глин, отсутствующих в гипсоангидритовой толще, что также противоречит гипотезе метасоматоза.

Прослеживаются некоторые закономерности в соотношениях мощностей гипсоангидритов и известняков (сероносных и бессерных) в зависимости от рельефа догипсового эрозионного ложа. Гипсоангидриты наиболее развиты и имеют большую мощность в понижениях эрозионного ложа, а в повышенных участках они либо становятся маломощными, либо отсутствуют, и на таких участках преимущественное развитие имеют известняки обычно повышенной мощности, часто залегающие непосредственно на породах ложа. Поэтому создается впечатление постоянства суммарной мощности гипсоангидритов и известняков, которое сторонники метасоматоза объясняют унаследованием известняками мощности первичной сульфатной толщи при ее замещении.

Как нам представляется, это явление проще и доказательней объясняется различием физико-химических условий отложения осадков в обособленных, более или менее глубоких участках лагуны, связанных с отрицательными и положительными формами досульфатного эрозионного ложа. Последнее доказывалось также наличием стратиграфически единого горизонта глин, отделяющих известняки в повышенных участках от пород ложа и в пониженных — от гипсоангидритовой толщи (рис. 28) и, следовательно, отграничивающих режим сульфатообразования от режима формирования известняков, в том числе и сероносных.

Изложенные материалы приводят к выводу, что рудной залежи присущи все черты осадочных лагунных образований и она не несет признаков метасоматического происхождения за счет замещения гипсоангидритов.

Анализ геологических материалов показывает независимость положения рудной залежи в пространстве, ее морфологии и степени серонасыщенности от тектонических факторов, не считая, конечно, колебательных движений, регулировавших жизнь лагунных бассейнов. В пределах месторождения нет крупных разрывных нарушений; зафиксированные И. В. Качковским небольшие сбросы относятся к послерудным образованиям. Карты изогипс кровли известнякового горизонта показывают независимость общего уровня осернения от пликвативных структур и, в частности, от сводовых поднятий. На Южном участке месторождения отметки кровли известняков колеблются в пределах 220—250 м, на Центральном — 218—240 м и на Северном — 210—249 м. За пределами месторождения на расстоянии 0,6—1,0 км от его контура в районе скважины 439 (рис. 1) прослеживается выдержанное брахиантиклинальное поднятие с отметками кровли 250—251 м, но здесь нет осернения. Таким образом, общий гипсомет-

рический уровень кровли известнякового горизонта примерно одинаков и в пределах месторождения, и за его пределами.

Изложенные геологические материалы позволяют утверждать, что положение и морфология рудной залежи находятся в зависимости от литолого-фациальных особенностей осадочных пород, характерных для лагунно-морских бассейнов, и главным

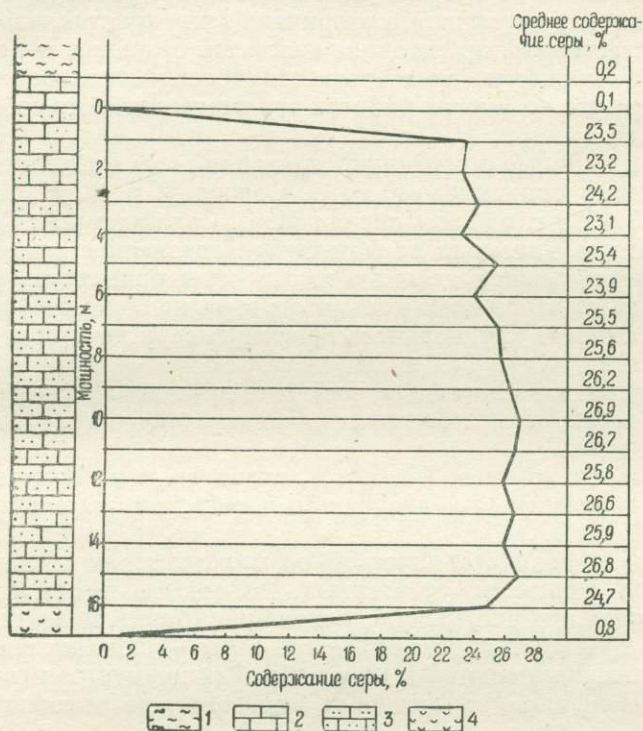


Рис. 28. График распределения серы в вертикальном разрезе рудной залежи Роздольского месторождения (по результатам 654 проб из 61 скважины):

1 — глина, покрывающая рудную залежь; 2 — неосерненный известняк; 3 — осерненный известняк; 4 — гипс.

образом от пространственных соотношений и взаимосвязи гипсоангидритовой толщи и известняков. Напрашивается вывод, что серные руды и эти породы связаны общностью образования в обстановке лагунного бассейна, а отложение серы регулировалось физико-химическими особенностями бассейна в определенные промежутки истории его развития. Структурный контроль в формировании серных руд не прослеживается, хотя расположение самого месторождения, несомненно, обусловлено региональными тектоническими факторами, поскольку они определяли положение морских лагун, с которыми связаны серные месторождения Предкарпатья.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ СЕРЫ В МЕСТОРОЖДЕНИИ

В этой главе речь будет идти о характере распределения общей (валовой) первичной и вторичной (перекристаллизованной) серы. Естественно, прежде чем изложить сущность вопроса, необходимо привести доказательства перекристаллизации серы, тем более, что во многих работах это считается само собой разумеющимся.

Первые данные о перекристаллизации серы Роздольского месторождения принадлежат А. С. Соколову и М. Н. Зайцевой (1958). В 1959 г. об этом писали М. С. Сахарова и А. Г. Трухачева. Авторы, указывая на меньшую загрязненность крупнокристаллической (явнокристаллической) серы примесями, на ассоциацию ее со вторичным кальцитом и на наличие секущих прожилков, относят крупнокристаллическую серу ко вторичным образованиям.

В других известных нам работах иных конкретных доказательств перекристаллизации серы Роздольского месторождения не приводится.

Как отмечено выше (раздел V, глава 4), нами получены следующие доказательства вторичного происхождения явнокристаллической серы.

1. Для явнокристаллической серы характерна высокая концентрация примесей аутигенных минералов, возникших или захваченных при ее перекристаллизации (барит, целестин, кальцит), а для скрытокристаллической серы — пониженное содержание этих компонентов и более высокая концентрация аллотигенных минералов, аналогичных минералам во вмещающих породах, и битумов (табл. 34).

2. В скрытокристаллической сере набор элементов-примесей качественно и количественно резко преобладает над набором их в явнокристаллической сере и она как бы очищается от примесей (табл. 35).

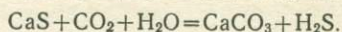
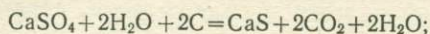
3. Проведенные нами анализы показали, что водные вытяжки из скрытокристаллической серы имеют хлоридно-натриевый состав, близкий к составу вод современного океана, а из явнокристаллической серы — сульфатно-кальциевый состав, сходный с составом вод в горизонте осерненных известняков (Б. В. Мерлич, Н. М. Даценко, 1972).

4. Прожилки явнокристаллической серы пересекают скопления сплошной и тонкорассеянной скрытокристаллической серы (рис. 20).

По нашему мнению, многократно описанные нечеткие, постепенные границы между явнокристаллической и скрытокристаллической серой (Б. И. Сребродольский, 1962; Н. П. Юшкин,

1968) не могут служить непреложным доказательством перекристаллизации последней.

Следует отметить, что механизм переотложения (перекристаллизации) серы не изучен. Подземные воды не являются растворителями серы, и предполагается, что в природных условиях она растворяется сернистым кальцием (CaS), возникшим при редукции сульфатов:



При взаимодействии сульфида кальция с серой образуются подвижные, нестойкие полисульфиды (от CaS₂ до CaS₅), в виде которых сера переносится водами, переотлагаясь в эпигенетических пустотах известняков. При отсутствии экспериментальных данных по перекристаллизации серы и при большом количестве пересказов изложенной выше гипотезы в многочисленных работах (М. В. Иванов, 1964; Б. И. Сребродольский, 1962; Н. П. Юшкин, 1968) более подробное изложение этого вопроса не является необходимым.

В литературе распространено мнение о закономерном снижении содержания серы вверх по разрезу рудной залежи. И. И. Алексенко (1961, с. 209) пишет по этому поводу: «Максимальное количество серы в известняках наблюдается у контакта с гипсами; с удалением от гипсов содержание серы закономерно уменьшается, доказательством чего является наличие в кровле неосерненных известняков». Однако наши исследования показывают, что в Роздольском месторождении такая закономерность отсутствует, о чем свидетельствует график распределения серы в вертикальном разрезе рудной залежи (рис. 28). График показывает, что содержание серы вблизи почвы, представленной практически бессерным гипсом, и в кровле, сложенной неосерненными известняками, примерно одинаково. Некоторое обогащение серой прослеживается в центральной зоне рудной залежи. Что касается неосерненных известняков, то они практически не содержат серы (содержание 0,1%), отделены от рудной залежи резким контактом и поэтому, являясь вмещающей породой, не могут рассматриваться частью рудного тела при определении закономерностей распределения серы, как это делает И. И. Алексенко (1961).

Таким образом, распределение серы в вертикальном разрезе залежи не может служить подтверждением ни гидрогенетической (И. И. Алексенко, 1967), ни метасоматической (А. П. Виноградов и др., 1961; А. С. Соколов, 1965) гипотез эпигенетического образования серы, принимая во внимание четкие контакты рудной залежи с кровлей и почвой и отсутствие близ них закономерных изменений содержания серы. В то же время зональное согласное с напластованием обогащение серой центральной части рудной залежи легко объяснить благоприятными для серообра-

зования физико-химическими условиями в лагунном бассейне (глубина, соленость, концентрация сульфатных соединений, поступление органических веществ) в определенный промежуток истории его развития.

Собранные нами материалы о зависимости содержания серы от мощности рудного тела показаны на графике (рис. 29). Как явствует из графика, наблюдается прямая зависимость между мощностью рудной залежи и содержанием серы, то есть с уве-

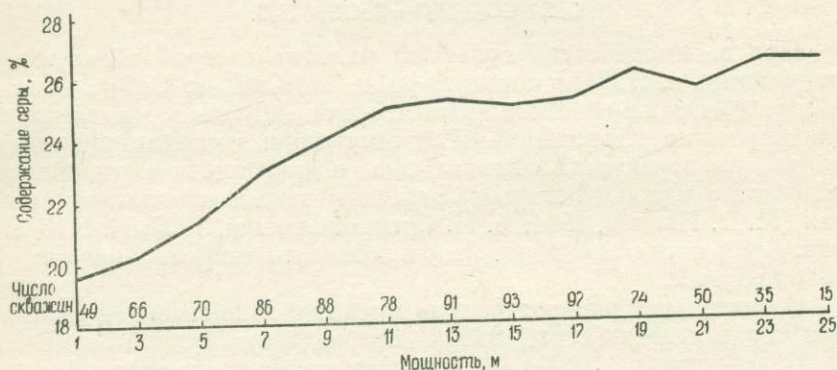


Рис. 29. График зависимости содержания серы от мощности рудного тела.

личением мощности повышается содержание. Коэффициент корреляции между этими параметрами $K = +0,88$, то есть теснота связи, относится к категории высоких.

Распределение серы в рудной залежи весьма равномерное, и коэффициент вариации содержания серы около 20%. Столь равномерное распределение полезного компонента не свойственно метасоматическим месторождениям, особенно в данном случае, учитывая неравномерность распределения факторов, определяющих ход метасоматоза (состав известняков, пористость, трещиноватость, прослой экранирующих глин, наличие древних карстов). Колебания мощности рудного тела более значительны, чем колебания содержания серы. Здесь коэффициент вариации равен 60%.

Наблюдается резкий скачок от содержания серы в рудной залежи к содержанию ее во вмещающих породах, к которым относятся глины, неосерненные известняки и гипсоангидриты, практически не содержащие серы (табл. 48).

Как показывает табл. 48, содержание серы в покрывающих глинах, прослоях глин из неосерненных известняков и глинах из древних карстов ничтожно мало и находится в пределах 0,1—0,2%. Сера в этих глинах представлена главным образом явнокристаллической и очень редко сплошной скрытокристаллической разностями, а первичная тонкорассеянная сера совершенно

отсутствует. В то же время прослой глин из рудной залежи значительно осернены. Содержание серы в них колеблется от 27 до 0,5%, среднее содержание 10,8%. В этих глинах широко распространена только тонкорассеянная сера, выделения сплошной скрытокристаллической серы встречаются реже, а содержание вторичной явнокристаллической серы ничтожно (1—2%).

Таблица 48

Распределение серы в рудах и породах Роздольского месторождения

Наименование руд и пород	Содержание серы в общей (валовой) массе руды, %		Содержание CaCO ₃ , %
	общей (валовой)	первичной скрытокристаллической	
Покрывающие глины	0,19	Нет	22,1
Прослой мергелей в покрывающих глинах	0,20	Нет	54,4
Прослой глин в покрывающих неосерненных известняках	0,12	Нет	21,1
Глины из древних карстов	0,10	Нет	14,6
Прослой осерненных глин в рудной залежи	10,80	8—9	28,2
Неосерненные известняки, покрывающие рудную залежь	0,10	Нет	94,7
Неосерненные известняки внутри рудной залежи	0,10	Нет	95,5
Неосерненные известняки за контуром рудной залежи	0,12	Нет	94,8
Первичные серные руды с преобладанием тонкорассеянной серы	23,30	20,0	69,1
Первичные серные руды с преобладанием сплошной серы	24,20	21,3	67,7
Вторичные серные руды	67,60	Нет	29,0
Сложные валовые серные руды (переменяемость первичных и вторичных руд с преобладанием явнокристаллической серы)	27,20	10,5	67,2
Среднее по известняковым серным рудам	26,00	15,2	67,7
Подстилающие гипсы	0,60	0,2—0,4	2,2
В целом в гипсоангидритовой толще	0,60	0,2—0,4	3,7

Объяснить столь разительные отличия в концентрации серы, в особенности первичной тонкорассеянной, в прослоях глин, сингенетичных рудной залежи, и в более молодых глинах разными условиями эпигенетического замещения невозможно ввиду близости вещественного состава этих глин (табл. 12, 13) и идентичности их пористости и проницаемости (табл. 17), что определяет одинаковую способность к замещению глин минералообразующими растворами.

По-видимому, причина этого явления кроется в неодинаковых условиях (как фациальных, так и временных) образования молодых глин и серы в процессе седиментогенеза. И действительно, отсутствие тонкорассеянной серы в глинах из древних карстов, которые находятся в рудной залежи и пространственно соприкасаются с обогащенными этой серой прослоями сингенетических глин, невольно приводит к выводу о более раннем образовании тонкорассеянной серы, нежели глин из древних карстов и, следовательно, покрывающих глин. В то же время описанный факт не укладывается в гипотезу эпигенеза, согласно которой сера образовалась после покрывающих глин, ибо согласно этой гипотезе обязательным фактором сероотложения является наличие экранирующей глинистой покрышки над известняками.

Характер распределения серы в покрывающих рудную залежь известняках в общем такой же, как в покрывающих и древних карстовых глинах. Покрывающие известняки практически серы не содержат (содержание 0,1%, табл. 48). В них встречаются лишь мелкие, спорадические рассеянные скопления вторичной явнокристаллической серы, приуроченные к пустотам, выполненным вторичным кальцитом. Первичная тонкорассеянная сера не установлена в покрывающих известняках, несмотря на тщательные поиски.

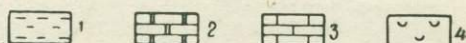
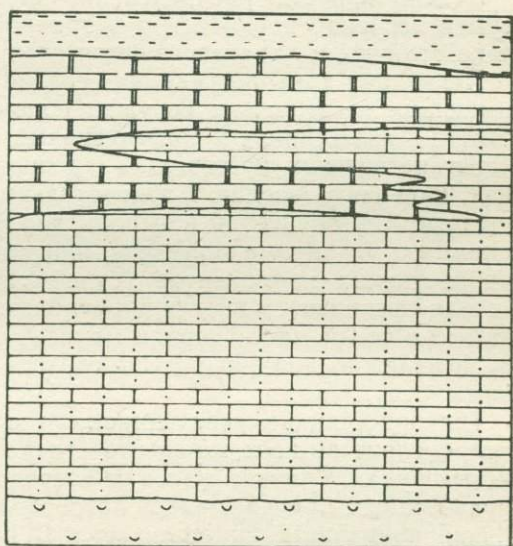
Контакты между неосерненными известняками и рудной залежью в вертикальном разрезе резкие и, как правило, согласные. В тех случаях, когда линзообразные согласные заливы неосерненных известняков заходят в рудную залежь, оканчиваясь обычно пальцеобразными и клиновидными выступами (рис. 30), наблюдается следующая картина смены осерненных известняков бессерными. Полоски вторичного кальцита без изменения и перерывов переходят из рудной залежи в неосерненный известняк, постепенно теряя на коротком интервале (30—50 см) всю явнокристаллическую серу. Тонкорассеянная сера, находящаяся в осерненном известняке в промежутках между вторичной рудой, также полностью исчезает на еще более коротких интервалах. Это обстоятельство, а также обильное и повсеместное развитие вторичного кальцита в неосерненных известняках свидетельствует о более широком проявлении процессов вторичной кальцитизации, чем процессов серообразования, и, по-видимому, об обособленности этих процессов.

Объяснить отсутствие серы в покрывающих известняках окислительным ее выносом не представляется возможным ввиду отсутствия в них продуктов окисления, реликтов первичной серы и необходимого объема пустот выщелачивания. Невозможно объяснить это явление и особенностями вещественного состава, структур и физических свойств бессерных и осерненных известняков, поскольку они идентичны. В то же время четкие, линейные, в общем согласные контакты между бессерными и осерненными известняками приводят к мысли о существовании физико-хими-

ческого барьера в спокойной водной среде при формировании этих пород и первичном сероотложении. Почти полное отсутствие вторичной явнокристаллической серы в покрывающих известняках при резких контактах заставляет предполагать физико-химический барьер также для процессов миграции и переотложения вторичной серы. Поскольку таким барьером не может быть литологический фактор, остается предположить гидрогеологический барьер — границу распространения горизонта подземных вод, благоприятных для растворения и переотложения серы.

Рис. 30. Палеобразные заливы бессерных известняков в рудной залежи:

1 — глина, покрывающая известняк; 2 — неосерненный известняк; 3 — осерненный известняк; 4 — гипс.



В подстилающей рудную залежь гипсоангидритовой толще сера развита незначительно, но содержание ее (0,6%) несколько повышено по сравнению с содержанием в других вмещающих породах (табл. 48). В отличие от покрывающих глин и известняков в гипсоангидритах, наряду с явнокристаллической серой, встречаются мелкие скопления сплошной скрытокристаллической серы, обычно приуроченные к выделениям карбонатов.

Приведенные в табл. 48 данные о содержании кальцита в глинах и неосерненных известняках показывают отсутствие коррелятивной связи между содержанием серы и степенью карбонатности этих пород. Но в гипсоангидритах намечается прямая связь между содержаниями серы и кальцита, что может свидетельствовать о парагенетических зависимостях этих минералов.

Распределение серы (валовой) по генетическим и промышленным типам серных руд приведено в табл. 48. Содержания серы в промышленных типах первичных руд близки меж-

ду собой и обычны для серных месторождений. Но во вторичных рудах, состоящих из явнокристаллической серы и вторичного кальцита, концентрация серы почти в три раза превышает обычный уровень осернения, что свидетельствует об обособленности и специфичности процессов вторичного сероотложения. Естественно, в сложных (валовых) рудах, состоящих из перемежаемости первичных и вторичных руд, содержание серы несколько повышено по сравнению с содержанием в первичных рудах.

Закономерности распределения агрегатных разновидностей серы и особенно первичной и вторичной серы в рудной залежи резко отличны и характеризуются следующим.

Первичная тонкорассеянная сера не образует скоплений, занимающих несогласное, секущее положение относительно слоистости в известняках и сингенетичных им глинах, и отсутствует в эпигенетических пустотах — трещинах, тектонических брекчиях, кавернах, жеодах. Следовательно, в ее распределении отсутствует тектонический контроль, что несовместимо с представлениями о механизме эпигенеза, при котором проникновение рудообразующих компонентов (сульфатные воды, нефтяная или газовая органика) в литифицированные и практически непроницаемые в своей массе породы (гипсы, известняки, см. табл. 11, 30) неизбежно должно регулироваться разрывными тектоническими структурами.

Тонкорассеянная сера широко и сравнительно равномерно распределена во всех типах известняковых серных руд и в глинистых рудах. Главная масса ее сосредоточена в типе руд с тонкорассеянным оруденением, в котором почти не содержится вторичная явнокристаллическая сера. В сложных рудах тонкорассеянная сера содержится только в пелитоморфных известняках из промежутков между агрегатами явнокристаллической серы с вторичным кальцитом и неизменно отсутствует в этих агрегатах. Тонкорассеянная сера не сопровождается вторичным кальцитом, и вмещающий ее пелитоморфный известняк сравнительно мало перекристаллизован и обычно не содержит вторичных пор и каверн, что опровергает положение И. И. Алексенко (1967) о прямой зависимости содержания серы от кавернозности и трещиноватости известняков.

Первичная сплошная скрытокристаллическая сера имеет наименьшее распространение в месторождении (21% от общих запасов) и встречается во всех типах известняковых руд и в глинистых рудах. В известняках эта сера локализуется в виде обособленных согласных пластов, а также содержится в рудах с тонкорассеянным оруденением и в сложных рудах, где она находится только в пелитоморфном известняке между скоплениями вторичной руды (явнокристаллическая сера с вторичным кальцитом). Примечательно, что во вторичных рудах сплошная скрытокристаллическая сера отсутствует; не встречается она и в эпи-

генетических пустотах — трещинах, кавернах в известняках. Скопления сплошной скрытокристаллической серы представлены главным образом гнездами, для которых характерны четкие контакты с вмещающими породами. Агрегатные скопления этой серы не сопровождаются вторичным кальцитом или концентрацией глинистых или других аллотигенных минералов.

В промежутках между скоплениями сплошной серы развита тонкорассеянная сера, но содержание ее значительно ниже, чем в других типах руд; явнокристаллическая сера встречается здесь редко и в небольших количествах. В распределении сплошной скрытокристаллической серы тектонический контроль не прослеживается, ибо не наблюдается приуроченности скоплений этой серы к тектоническим трещинам и к другим эпигенетическим пустотам, связанным с разрывной тектоникой. Агрегаты сплошной скрытокристаллической серы всегда полностью заполняют полости в известняках, не оставляя свободных пространств, тогда как скопления явнокристаллической серы изобилуют пустотами.

Совсем иные закономерности в локализации вторичной явнокристаллической серы. В отличие от первичной вторичная сера локализуется только в эпигенетических пустотах — трещинах, кавернах, зонах дробления и постоянно сопровождается вторичным кальцитом. Вторичная сера сосредоточена главным образом в известняках и очень мало распространена в глинах, что объясняется широким развитием эпигенетических пустот в карбонатных породах и незначительным — в глинистых. Содержание явнокристаллической серы в известняках в 10 раз превышает содержание ее в осерненных глинах из рудной залежи, но почти одинаково во всех текстурных типах известняковых руд. Скопления явнокристаллической серы часто занимают несогласное положение, образуя секущие прожилки и линзы, а также гнезда с поперечной ориентировкой длинной оси относительно слоистости.

Таким образом, в локализации вторичной явнокристаллической серы прослеживается тектонический и литологический контроль, не обнаруженный в распределении первичной скрытокристаллической серы. Изложенные данные приводят к выводу о различных условиях образования этих двух разновидностей серы и о близких условиях отложения первичной серы в известняках и глинах, что характерно для сингенеза и несовместимо с представлениями о процессах эпигенеза.

Для решения генетических вопросов определенный интерес представляют материалы о количественных соотношениях серы и кальцита в первичных и вторичных рудах. Дело в том, что если исходить из гипотезы одновременного образования серы и кальцита путем микробиологической редукции сульфата кальция, то в результате редукции возникает 24,4% серы и 75,6% известняка и отношение $\frac{\text{CaCO}_3}{\text{S}}$ должно быть равно 3,12 (С. В. Иванов, 1964).

Фактический материал о соотношениях кальцита и серы в первичных, вторичных и сложных рудах, а также в глинистых рудах и гипсоангидритах приведен в табл. 49. Необходимо сделать следующие пояснения к таблице. Методика опробования первичных и вторичных руд, слагающих сложные руды, а также остальных типов серных руд описана в VI разделе; содержание первичной и вторичной серы показано в табл. 37. Количество вторичной серы в первичных рудах, включенных в сложные руды, равное 2,5%, определено визуально по большому числу наблюдений в горных выработках. При определении содержания первичного кальцита в первичных рудах из общего количества кальцита в них исключен вторичный кальцит, связанный с вторичной серой, находящейся в этих рудах. В основу расчета количества вторичного кальцита положены соотношения его и вторичной серы во вторичных рудах (табл. 49).

Весьма показательны данные об отношениях $\frac{\text{CaCO}_3}{\text{S}}$ в сложных рудах. В первичных рудах, входящих в состав сложных руд, это отношение, равное 3,5, больше расчетного (3,12), то есть здесь наблюдается некоторый дефицит серы против теоретического количества. А во вторичных рудах, наоборот, прослеживается резкий избыток серы. Среднее содержание ее равно 67,6%; в этом случае отношение $\frac{\text{CaCO}_3}{\text{S}}$ равно 0,43.

Столь высокое содержание серы и недостаток кальцита во вторичных рудах не оставляет места для предположения о первичном образовании явнокристаллической серы на базе редукции сульфата кальция. Создается впечатление, что обогащенность вторичных руд серой обусловлена миграцией ее из первичных руд (входящих в состав сложных руд) в процессе перекристаллизации, в результате чего последние оказались обедненными серой. Однако только часть избыточной серы во вторичных рудах можно отнести за счет миграции ее из первичных руд. Возможное количество мигрировавшей серы легко определить, зная относительные запасы первичной руды в сложных рудах (68%, табл. 50) и недостающее до теоретического содержание серы в ней (24,4% — 19,6% = 4,8%), а также запасы вторичных руд (32%, табл. 50) и избыточное содержание серы в них (67,6% — 24,4% = 43,2%). Расчеты показывают, что только четвертая часть избыточной серы во вторичных рудах может быть обязана сере, мигрировавшей из первичных руд. Следовательно, обогащенность вторичных руд и в целом сложных руд серой можно объяснить либо участием в процессах переотложения дополнительных источников серы (сероводород подземных вод и глубинных источников), либо выщелачиванием и выносом известняка в ходе перекристаллизации.

Иная картина в соотношениях серы и кальцита наблюдается

Количественные соотношения кальцита и серы в первичных, вторичных и сложных рудах Роздольского месторождения

Тип руды	Соотношение запасов по типам руд	В первичных рудах			Во вторичных рудах			В общей (валовой) массе руды		
		Содержание, %		$\frac{\text{CaCO}_3}{\text{S}}$	Содержание, %		$\frac{\text{CaCO}_3}{\text{S}}$	Содержание, %		$\frac{\text{CaCO}_3}{\text{S}}$
		первичная S	CaCO_3 первичный		вторичная S	CaCO_3 вторичный		S общая	CaCO_3 общий	
Сложные (валовые) руды (перемежаемость первичных и вторичных руд) с преобладанием явнокристаллической серы	45	19,6	69,3	3,5	67,6	29,0	0,43	27,2	67,2	2,4
Первичные руды с преобладанием первичной тонкорассеянной серы	18	20,0	60,8	3,0	70—75	28—23	0,35	23,3	69,1	2,9
Первичные руды с преобладанием сплошной скрытокристаллической серы	16	21,3	59,0	2,8	70—75	28—23	0,35	24,2	67,7	2,8
Среднее по первичным рудам (с преобладанием первичной серы)	34	20,6	60,0	2,9	—	—	—	23,7	68,4	2,9
Среднее по известняковым рудам	79	20,0	65,3	3,2	—	—	—	26,0	67,7	2,6
Глинистые руды (прослой осерненных глин в рудной залежи)	4,0	8—9	—	—	—	—	—	10,8	28,2	2,6
Среднее по неокисленным рудам	—	—	—	—	—	—	—	25,4	67,0	2,6
Гипсоангидриты	—	—	—	—	—	—	—	0,6	3,7	6,0

в первичных рудах, обособленных от сложных руд и незначительно захваченных процессами перекристаллизации (табл. 49). К таким рудам относятся руды с тонкорассеянным оруденением и руды со сплошной скрытокристаллической серой. В них отношение $\frac{\text{CaCO}_3}{\text{S}}$ близко к теоретическому. Так, в собственно первичных рудах (без учета вторичной серы) отношения $\frac{\text{CaCO}_3}{\text{S}}$

следующие: в рудах с тонкорассеянным оруденением — 3,0, в рудах со сплошной скрытокристаллической серой — 2,8, среднее по первичным рудам — 2,9. Интересно, что такие же отношения $\frac{\text{CaCO}_3}{\text{S}}$ сохраняются и в общей валовой массе обособленных первичных руд с учетом вторичной серы (2,9; 2,8 и 2,9 соответственно). Это является еще одним подтверждением незначительной перекристаллизации первичных руд.

В общей (валовой) массе сложных руд отношение $\frac{\text{CaCO}_3}{\text{S}}$, равное 2,4, меньше теоретического и, следовательно, здесь наблюдается общий избыток серы. Избыток общей серы (первичной + вторичной) относительно кальцита прослеживается и в целом по известняковым серным рудам, что следует объяснить влиянием вторичных руд.

В глинистых рудах также наблюдается избыток серы относительно кальцита. Здесь отношение $\frac{\text{CaCO}_3}{\text{S}}$, равное 2,6, такое же, как и среднее по известняковым серным рудам. Объяснить это явление затруднительно, тем более, что в глинистых рудах незначительно развита вторичная сера и, кроме биогенного кальцита, должен находиться и хемогенный кальцит, и следовало бы ожидать избыток кальцита, а не серы. В гипсоангидритах отношение $\frac{\text{CaCO}_3}{\text{S}}$ значительно больше теоретического (6,0), обусловлено наличием в них, помимо биогенного кальцита, также и хемогенного, не связанного генетически с серой.

Поскольку свойства первичных серных руд не замаскированы вторичными процессами, то эти свойства должны лечь в основу при решении вопросов о первичных условиях образования серы.

В связи с этим близость отношений $\frac{\text{CaCO}_3}{\text{S}}$ в первичных рудах к теоретическому при облегченном изотопном составе углерода известняков является веским доказательством одновременного образования серы и кальцита путем микробиологической редукции сульфатов кальция.

Для суждения об интенсивности перекристаллизации серы в Роздольском месторождении приводим данные о соотношениях

запасов первичных и вторичных руд, первичной и вторичной серы в известняковых серных рудах (табл. 50).

Как показывает табл. 50, наиболее далеко зашли процессы перекристаллизации в сложных рудах, где запасы вторичной руды составляют 32% и вторичной серы 62% от общих запасов этих руд. Незначительно проявлены процессы перекристаллизации в первичных рудах. Здесь запасы вторичных руд равны всего 5% и вторичной серы — 13% от общего их баланса. В среднем по известняковым серным рудам запасы вторичных руд составляют 20%, но запасы вторичной серы достигают 41% от общих запасов, что свидетельствует об интенсивном проявлении гидрогенного метаморфизма, приведшего к перекристаллизации почти половины первичной серы.

Таблица 50

Соотношение запасов первичных и вторичных руд, первичной и вторичной серы в Роздольском месторождении

Тип руды	Соотношение, %					
	общих (валовых) запасов руд	общих (валовых) запасов серы	запасов первичной руды	запасов вторичной руды	запасов первичной (скрытокристал.) серы	запасов вторичной (явнокристал.) серы
Сложные руды (руды с преобладанием вторичной явнокристаллической серы)	45	27,2	68	32	38	62
Первичные руды (с преобладанием первичной тонкорасеянной серы)	18	23,3	95	5	86	14
Первичные руды (с преобладанием сплошной скрытокристаллической серы)	16	24,2	96	4	89	11
Среднее по первичным рудам (с преобладанием первичной серы)	34	23,7	95	5	87	13
Среднее по известняковым рудам	79	26,0	80	20	59	41

Таким образом, изложенные выше материалы показывают, что в формировании Роздольского серного месторождения в современном его виде участвовало два процесса: 1. Процесс лагуной седиментации (в котором ведущее место занимала микробиологическая сульфатредукция), приведший к образованию первичной скрытокристаллической серы и первичных руд. 2. Последующий процесс гидрогенного преобразования части первичной серы и первичных руд во вторичную явнокристаллическую серу и вторичные руды, приведший месторождение к современному состоянию.

О ПРИРОДЕ СПЛОШНЫХ СКОПЛЕНИЙ СКРЫТОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СЕРЫ В РОЗДОЛЬСКОМ МЕСТОРОЖДЕНИИ

В предыдущих главах приведены материалы о вещественном составе, структурно-морфологических особенностях и характере локализации сплошных скоплений скрытокристаллической серы, показывающие различие в условиях образования этой серы и вторичной явнокристаллической разности и дающие основание отнести скрытокристаллическую серу к сингенетическим образованиям. Однако эти материалы недостаточны для выяснения природы агрегатов сплошной скрытокристаллической серы.

В связи с этим нами проведены исследования по определению в рудах со скрытокристаллической серой количественных соотношений сплошных серных агрегатов и рассеянной между ними скрытокристаллической серы, а также по установлению остаточной аккумуляции аллотигенных минералов из известняков, которая должна иметь место при эпигенетическом образовании гнездовых скоплений сплошной серы (Б. В. Мерлич, Н. М. Даценко, 1964 а, б). Для этой цели проведено детальное опробование известняков из промежутков между гнездами сплошной скрытокристаллической серы и из контактовых кайм шириной 4—5 мм вокруг этих гнезд. Размер гнезд сплошной серы в опробованных рудных образцах от 20—30 до 80—100 мм. Отбор проб производился высверливанием дрелью, причем в пробный материал не включалась изредка встречающаяся здесь явнокристаллическая разность и, конечно, сплошная скрытокристаллическая сера. Следовательно, такие пробы отражают состав сероносного известняка и содержание только тонкорассеянной серы. Результаты определения серы и нерастворимого остатка в отобранных пробах приведены в табл. 51.

Табл. 51 показывает, что известняки, обогащенные сплошной скрытокристаллической серой, отличаются повышенной концентрацией глинистых и других аллотигенных минералов. Содержание нерастворимого остатка в известняках между сплошными серными скоплениями, равное 15%, более чем в два раза превышает содержание его в известняках других типов серных руд. В то же время в этих известняках содержание тонкорассеянной серы в четыре раза ниже, чем в известняках с тонкорассеянной серой из сложных руд и из руд с тонкорассеянным оруденением. Объяснить это явление повышенной глинистостью рассматриваемых известняков нельзя, ибо в них снижено содержание только тонкорассеянной серы, а общий уровень осернения остается неизменным (общее содержание серы 24%). Кроме того, в глинистых рудах, включающих 47% нерастворимого остатка (табл.

**Распределение тонкорассеянной серы и нерастворимого остатка
в известняковых рудах со сплошной скрытокристаллической серой**

Наименование	Число точек отбора проб	Содержание, %	
		тонкорассеянной серы	нерастворимого остатка
Известняки из промежутков между гнездами сплошной скрытокристаллической серы	198	5,2	15,2
Известняки из контактовой каймы вокруг гнезд сплошной скрытокристаллической серы	246	4,8	14,8
Известняки из промежутков между скоплениями явнокристаллической серы в сложных рудах (см. табл. 47)	—	19,6	5,0
Известняки с тонкорассеянным оруденением (см. табл. 37, 47)	—	20,0	6,4
Сплошные скопления скрытокристаллической серы (см. табл. 31)	—	—	0,13

37), содержание серы (10,8%) в два раза выше, чем в этих известняках, содержащих 16% нерастворимого остатка.

При рассмотрении выявленной особенности в распространении тонкорассеянной серы привлекает внимание следующее обстоятельство. Общее содержание скрытокристаллической серы (сплошной + тонкорассеянной) в рудах, обогащенных сплошной скрытокристаллической серой, и в рудах с тонкорассеянным оруденением одинаково (23,3% и 24,2%, табл. 37). Это приводит к мысли о сохранении постоянного баланса скрытокристаллической серы в рудах, в силу чего с повышением количества сплошных мономинеральных скоплений серы соответственно понижается количество серы тонкорассеянной. Основываясь на неизменном балансе серонасыщенности и принимая во внимание низкое содержание тонкорассеянной серы в известняках из промежутков между сплошными серными скоплениями, логично сделать предположение о стяжении в ходе седиментогенеза или раннего диагенеза тонкорассеянной серы в сплошные агрегаты. Это предположение подтверждается постоянством баланса скрытокристаллической серы и в прослоях глин из рудной залежи. В тех участках прослоев глин, где развита сплошная скрытокристаллическая сера, обычно отсутствует или находится в небольших количествах тонкорассеянная сера.

Интересный генетический материал дает опробование известняков из контактовых каемок вокруг гнезд сплошной скрытокристаллической серы (табл. 51). Установлено, что содержание нерастворимого остатка в этих каемках идентично содержанию в известняках из промежутков между гнездами этой серы (14,8% и 15,2%); близки и содержания серы (4,8% и 5,2%). Таким обра-

зом, не наблюдается обогащения вмещающих известняков в контакте со сплошными стяжениями скрытокристаллической серы глинистыми и другими терригенными минералами.

Эту особенность трудно объяснить как с позиции метасоматического замещения известняков (или гипсов) сероносными растворами, так и с позиции предварительного выщелачивания известняков агрессивными водами с последующим выполнением пустот серой. Дело в том, что и в первом, и во втором случае неизбежно должно происходить остаточное обогащение терригенными минералами либо поверхностей пустот выщелачивания с образованием на них глинистых корок, либо самых агрегатов серы, чего в действительности не наблюдается (содержание минеральных примесей в сере всего 0,13%, табл. 34). Поскольку содержащийся в рассматриваемых известняках нерастворимый остаток состоит из таких устойчивых терригенных минералов, как кварц, халцедон, полевые шпаты, вулканическое стекло, циркон, гранат, рутил, турмалин и глинистые минералы, то нет основания предполагать их разрушение и вынос под действием растворов.

Таким образом, материалы о возможном образовании агрегатов сплошной скрытокристаллической серы за счет стяжений тонкорассеянной разности, а также отсутствие остаточного обогащения терригенными минералами этих агрегатов и вмещающих их полостей противоречат гипотезам эпигенеза и могут служить доводом в пользу сингенетической природы сплошной скрытокристаллической серы.

Следует заметить, что наличие прожилков скрытокристаллической серы в известняках на первый взгляд не укладывается в гипотезу сингенеза. Но эти прожилки, как правило, являются ответвлениями от гнездовых скоплений сплошной серы, обычно короткие, имеют клиновидную, часто уступчатую форму, что характерно для образований, возникших при литификации осадков (рис. 10). Прожилки такой серы не сопровождаются кальцитом, целестином и баритом, постоянно присутствующих в прожилках эпигенетической явнокристаллической серы, что может свидетельствовать о разных условиях образования первых и вторых прожилков.

Многие особенности морфологии, состава и условий локализации скоплений сплошной скрытокристаллической серы, приведенные здесь и в предыдущих главах, могут рассматриваться как признаки сингенетического ее происхождения. В частности, к таким признакам относятся согласное положение и четкость контактов скоплений сплошной серы, преобладание в примесях к этой сере аллотигенных минералов над аутигенными, которыми обогащена эпигенетическая явнокристаллическая сера, отсутствие в сплошных скоплениях серы вторичного кальцита, отсутствие скрытокристаллической серы в эпигенетических пустотах и в агрегатах явнокристаллической серы и вторичного кальцита.

Однако все эти данные могут рассматриваться только как косвенные признаки сингенеза и по ним затруднительно доказать с должной убедительностью сингенетическое образование пустот, заполненных сплошными серными агрегатами, возникшими в результате стяжений тонкорассеянной серы. Для выяснения условий образования сплошных скоплений скрытокристаллической серы весьма ценным был бы пример современного их образования. Таким примером могут служить гнездообразные скопления скрытокристаллической серы в донных осадках кратерного озера Горячее в кальдере Головнина на острове Кунашир (Курильские острова).

Образцы донных отложений озера Горячее любезно предоставлены нам на исследование М. В. Ивановым. Образцы отобраны в мелководном заливишке на глубине 0,6—0,7 м. Отбор проб производился стеклянными трубками из верхних горизонтов осадка в интервале 0,00—0,30 м от их поверхности. Вследствие незначительной уплотненности донных осадков в отобранных пробах удалось сохранить их текстуру и такие особенности, как слоистость и гнездовые скопления серы, остались ненарушенными.

Высохший осадок представляет собой уплотненную нерассыпающуюся породу желтовато-серого цвета. На одних участках замечается отчетливая слоистость, обусловленная чередованием тонких (0,5—3,0 мм) слоев серы и породы; реже слоистость связана с дифференциацией осадка по крупности. На других участках слоистость отсутствует, и сера концентрируется только в виде мономинеральных гнезд неправильной формы; размеры таких гнезд от 2 до 15 мм. В некоторых образцах породы, включающей гнезда сплошной серы, наблюдается отчетливая слоистость. Местами от гнездообразных скоплений серы отходят извилистые полоски, напоминающие прожилки сплошной скрытокристаллической серы Роздольского месторождения. Наблюдаются случаи заполнения сплошной серой пустотелых стеблей тростника, найденных в осадке. Контакты гнезд сплошной серы с вмещающими породами резкие и не сопровождаются вкрапленными ореолами.

Проведено изучение гранулометрического, химического и минерального состава донных осадков.

Результаты гранулометрического анализа следующие: фракция 0,25—0,10 мм — 5,7%; фракция 0,10—0,06 мм — 11,6%; фракция 0,06—0,01 мм — 41,2%; фракция 0,01—0,001 мм — 38,1%; фракция менее 0,001 мм — 3,4%. Таким образом, 41,5% осадка приходится на долю фракции менее 0,01 мм, которую обычно относят к глинистому материалу.

Химическому и минералогическому анализам подверглась порода из промежутков между сплошными скоплениями серы. Результаты анализов приведены в табл. 52. Как видно из таблицы, количество серы, рассеянной в породе между скоплениями

сплошной серы, невелико. Высокое содержание Al_2O_3 и данные гранулометрического анализа подтверждают наличие в породе большого количества глинистых минералов. Высокое содержание SiO_2 относится главным образом за счет широкого развития в породе флористических остатков диатомей. По определениям Л. А. Портнягиной, главными формами диатомей являются роды *Pinnularia* и *Melosira*, часто встречаются представители рода *Eunotice*, редко — рода *Surirela*. Состав диатомовой флоры свидетельствует об образовании осадков в условиях пресноводного мелкого озерного бассейна. Все встреченные формы диатомей широко распространены в современных водоемах. Большинство видов диатомей встречается в ископаемом состоянии в породах четвертичного возраста.

Спектральным анализом установлено присутствие в донных осадках озера Горячее следующих элементов: Ва (сотые доли %), Сг (тысячные доли %), Си (тысячные доли %), Мо (тысячные доли %), Ni (следы), Sc (тысячные доли %), Ti (от единиц до десятых долей %), V (от сотых до тысячных долей %), Zп (от

Т а б л и ц а 52

Химический и минеральный состав донных отложений кратерного озера Горячее кальдеры Головнина

Компоненты	Содержание, %	Минералы	Количественные соотношения минералов, %
SiO_2	60,80	Сера	1,7
TiO_2	0,67	Кварц	2,0
Al_2O_3	14,19	Вулканическое стекло N=1,522, что соответствует SiO_2 — 60—65%, вероятно, дациту	4,0
Fe_2O_3	1,92	Халцедон	10,7
Общее		Диатомей (опал)	34,0
MnO	0,05	Глинистые минералы	
CaO	1,44	Гидроокислы железа	37,0
MgO	1,22	Пирит	2,2
BaO	0,04	Пироксены (ромбические и моноклинные)	1,5
K_2O	0,28	Глауконит	Ед. зерна
Na_2O	0,79	Циркон	"
SO_3	0,13	Биотит, мусковит	"
CO_2	0,01	Полевые шпаты	"
S _{эл.}	1,70	Барит (?)	"
S _{сульф.}	0,20	Кальцит	"
—H ₂ O	4,92	Рудные минералы	0,1
П.п.п.	11,90	Органическое вещество	6,8
	100,26		100,0

Химический анализ произведен в лаборатории геологического факультета Львовского университета.

десятых до сотых долей %), Zr (от сотых до тысячных долей %).

Для установления характера локализации серы в донных осадках произведены следующие исследования: определено среднее содержание серы в осадках, включая и сплошные скопления серы (гнездовые и полосчатые); на участках распространения гнездовых скоплений сплошной серы определено среднее ее содержание в породе из промежутков между этими скоплениями и в самых скоплениях. Результаты определений приведены в табл. 53.

Таблица 53

Распределение серы в донных отложениях
кратерного озера Горячее

Наименование осадков	Содержание серы, %
Донные осадки, включая сплошные скопления серы (по данным М. В. Иванова)	10,4
Донные осадки из промежутков между гнездовыми скоплениями сплошной серы	1,7
Гнездовые скопления сплошной серы	94,7*

* Минеральный состав примесей в гнездах сплошной серы аналогичен составу вмещающих осадков, за исключением диатомей.

Табл. 53 показывает сниженное содержание серы, рассеянной в осадке из промежутков между сплошными серными скоплениями, и почти мономинеральный состав самих скоплений. Таким образом, в кратерном озере Горячее повторяются закономерности и локализация серы, установленные для руд со сплошной скрытокристаллической серой Роздольского месторождения (табл. 51).

Представление о размерах кристаллических выделений серы, слагающих сплошные скопления в осадках озера Горячее, можно составить по результатам гранулометрического анализа дезинтегрированной в природных условиях серы (табл. 54).

Как явствует из табл. 54, гранулометрический состав серы из озера Горячее близок к составу скрытокристаллической серы из Роздольского месторождения. Это дает основание отнести серу кратерного озера к скрытокристаллической разновидности.

Таким образом, сплошные скопления серы из кратерного озера Горячее близки к подобным скоплениям из Роздольского месторождения по размеру выделений серы, степени концентрации серы в скоплениях, морфологическим чертам скоплений, характеру их контактов и количественным соотношениям сплошной и рассеянной разновидностей серы в породе. Близость указанных особенностей скоплений сплошной скрытокристаллической серы из

этих двух месторождений позволяет предположить одинаковую природу сравниваемых скоплений.

Об условиях образования серы в кратерном озере Горячее кальдеры Головнина можно получить представление по результатам исследований М. В. Иванова (1964), данные которого свидетельствуют, что образование в осадках озера Горячее сплошной скрытокристаллической серы, в том числе гнездовых, происходит путем окисления сероводорода до элементарной серы в толще воды и выпадения затем тонкодисперсной серы вместе с терригенными минералами в осадок. Доказательством этого, помимо химических условий (анаэробные в осадках и аэробные в воде), является переслаивание слоев серы и терригенных минералов. Изученные сплошные скопления серы, безусловно, относятся к современным образованиям, поскольку возникновение серы в воде происходит на глазах исследователей, а образцы отобраны из самых верхних слоев донных осадков.

Т а б л и ц а 54

Сравнительная характеристика гранулометрического состава серы из донных отложений озера Горячее и дезинтегрированной серы из Роздольского месторождения

Фракции, мм	Весовые соотношения фракций, %	
	Сера из кратерного оз. Горячее	Сплошная скрытокристаллическая сера из Роздольского месторождения
+0,075	24,0	8,31
+0,056	21,1	7,80
-0,056	54,9	83,89
	100,0	100,0

Следовательно, и прослой, и гнездовые скопления сплошной скрытокристаллической серы в осадках озера Горячее являются сингенетическими образованиями.

Таким образом, условия серонакопления в кратерном озере Горячее соответствуют условиям образования сингенетических серных залежей в обычных водоемах с сероводородным заражением с той лишь разницей, что в первом случае сероводород поступает с вулканическими газами, а во втором — образуется путем редукции сульфатов в осадках. Но важно, что в обоих случаях сероводород окисляется до серы в водной среде, и образовавшаяся сера затем оседает в донные отложения, где благодаря восстановительной обстановке предохраняется от дальнейшего окисления.

Механизм образования сингенетических гнездовых скоплений сплошной скрытокристаллической серы неясен. По-видимому, в начальной стадии стяжения серы могли образовываться

непосредственно в воде в процессе окисления сероводорода. Не-что подобное наблюдала С. И. Набоко (1958, с. 49) в одном из кратерных озер кальдеры Головнина: «... в воде вокруг газовых пузырьков и твердых частиц под действием поверхностного натяжения в первоначально коллоидных выделениях серы образовывались сферические и полусферические серные тельца, которые частично оседали на дно, частично выносились газами на поверхность в виде пены». Размеры таких стяжений достигают 3—5 мм. О возможности возникновения стяжений серы в водной среде могут свидетельствовать сплошные ее скопления в полых стеблях тростника, которые заполнялись, вероятно, серой в плавучем состоянии и затем уже погружались в осадок. Но можно предположить, что при формировании осадка в озере Горячее происходило перераспределение отлагавшейся из водной среды тонкодисперсной серы, приводящее к стяжению первоначально рассеянной в осадке серы в сплошные агрегаты.

Сингенетические конкрециевидные стяжения серы часто встречаются в вулканогенно-осадочных месторождениях. Так, Г. М. Власов (1960) описал специфичную для кратерных озер Курильских островов и Камчатки конкрециевидную слоистость, обусловленную расположением в толще слоистых осадков сингенетических конкрециевидных стяжений серы. Обращаясь к генезису конкрециевидных стяжений, образующих местами отдельные горизонты в нормальнослоистых сероносных илах кратерных озер, Г. М. Власов пишет: «По облеканию стяжений параллельными слоями и по постепенности перехода от параллельной слоистости к конкрециевидной видно, что стяжения являются сингенетическими образованиями. Обращает внимание концентрически-слоистое строение стяжений... Образование подобной слоистости, очевидно, является результатом взаимодействия на дне озера двух процессов: гравитационного осаждения химических и обломочных частиц и образование концентрически-полосчатых текстур, свойственных коллоидам. В какой-то момент осадконакопления силы коллоидного стяжения взяли верх над силами гравитационного осаждения и мелкие химические и обломочные частицы стали отлагаться в виде концентрических слоев обтекания, образуя конкрециевидные тела» (1960, с. 105).

Подобные соотношения между слоистостью и конкрециевидными стяжениями сплошной скрытокристаллической серы встречаются и в Роздольском месторождении. Как видно на рис. 13, слоистость в известняках с первичной тонкорассеянной серой обтекает конкрециеподобные скопления сплошной скрытокристаллической серы, вследствие чего микроскладчатость повторяет форму этих скоплений и зависит от их расположения. В некоторых гнездовых скоплениях сплошной серы отчетливо проявляется концентрически-зональное строение (рис. 21), что свойственно продуктам седиментогенеза и раннего диагенеза.

Приведенные выше материалы и описанный пример сингенетического образования сплошных стяжений серы в кратерном озере Горячее позволяют предположить сингенетическое происхождение скоплений сплошной скрытокристаллической серы в Роздольском месторождении, хотя и не претендуют на окончательное решение этого вопроса.

Глава 5

ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ СТРОНЦИЯ И БАРИЯ В РОЗДОЛЬСКОМ СЕРНОМ МЕСТОРОЖДЕНИИ

Вводные замечания

Исследование особенностей распределения стронция и бария в серных рудах и породах произведено по пробам, отобранным авторами из Южного и Центрального участков, ныне уже отработанных, и из Северного участка, находящегося в эксплуатации. В целях характеристики общей стронциеносности месторождения здесь приводятся средние содержания стронция, исчисленные по всем трем участкам.

Отбор проб на стронций и барий на Южном и Центральном участках проводился в бортах очистного карьера точечным способом с расстояниями между точками отбора частных проб от 0,4 до 0,6 м и числом частных проб, входящих в одну пробу, от 50 до 100 в зависимости от величины опробованной площади бортов карьера. Для изучения распределения стронция и бария в разрезе в бортах очистных траншей проводились вертикальные сплошные борозды сечением 10×5 см и длиной секции от 1 до 3 м в зависимости от мощности пластов отдельных типов руд. Вторичные серные руды опробовались путем отбойки зубилом агрегата вторичная сера—вторичный кальцит с примесью целестина, слагающего эти руды и заполняющего каверны и трещины в известняках.

Характеристика стронциевой и бариевой минерализации Северного участка получена путем опробования керна скважин эксплуатационной разведки. Опробование керна сплошное со средним интервалом одной пробы 1 м. В пробу поступала половина керна, расколотого по оси. По продуктам флотации Роздольской обогатительной фабрики отбирались среднесуточные пробы из слива классификатора (исходная руда), из линий флотационных машин (концентрат) и из слива хвостов (хвосты флотации). Из суточных проб составлялись среднеквартальные и среднемесячные пробы.

Обработка проб производилась механическим способом, схема обработки построена по формуле Чечетта при коэффициенте «К», равном 0,2. Конечный диаметр частиц пробы (навески) — 0,07 мм.

Наиболее детально опробованы на стронций и барий известняковые серные руды, причем здесь раздельное опробование проведено не только по геолого-промышленным типам руд, но и по генетическим типам (первичные и вторичные руды). Кроме того, опробованы на стронций и барий глинистые и окисленные руды, а также агрегатные разновидности серы и вторичные кальциты. Характеристика распределения стронция и бария получена и для вмещающих пород: глин, покрывающих рудную залежь и находящихся внутри ее, бессерных известняков, гипсов, ангидритов и четвертичных отложений. Детальному опробованию на стронций подвергнуты продукты флотационного обогащения серных руд. Всего по Роздольскому месторождению отобраны и проанализированы на стронций и барий 1100 проб.

Анализы на стронций и барий выполнены химической лабораторией Одесского опытного завода Института общей и неорганической химии (ИОНХ) АН УССР методом высокотемпературной пламенной фотометрии.

Особенности локализации и формы нахождения стронция и бария в серных рудах Предкарпатья

Вопросам распространения стронция в серных рудах Предкарпатья посвящено много статей (Д. П. Бобровник, Б. И. Сребродольский, 1965; Н. М. Даценко, 1964; Б. И. Сребродольский, 1962, 1964, 1965; В. М. Брандыбура, 1961). Относительно источников стронция и бария и условий образования стронциевого минерала целестина и бариевого-барита в литературе высказаны следующие точки зрения.

1. И. А. Соколов (1958, 1959) считает, что стронций и барий находились в составе хлоридно-натриевых вод, которые поднимались из глубоких горизонтов по трещинам. При смешении этих вод в пределах гипсоангидритовой толщи с сульфатно-кальциевыми водами из раствора выпадали целестин и барит. Такой же точки зрения придерживается и Н. П. Юшкин (1962).

2. Б. И. Сребродольский (1964) в одной статье пишет о сингенетическом образовании целестина, барита и серы, в другой работе совместно с Д. П. Бобровником (1965) авторы говорят об эпигенетическом, но также одновременном с серой образовании целестина и барита: «Концентрация целестина и барита в серных рудах Предкарпатья является результатом выщелачивания соединений стронция и бария из карбонатных пород тортона и последующего отложения их в виде сульфатов в осерненных известняках. Процесс образования целестина и барита в серных месторождениях шел одновременно с осаждением серы и часто предшествовал ему».

3. Д. П. Бобровник и Б. И. Сребродольский (1965) отмечают, что не выяснено, в какой форме входит стронций и барий в се-

роносные известняки. Как они указывают, одни исследователи считают, что стронций и барий входят в кристаллическую решетку кальцита, а другие предполагают, что эти элементы находятся в целестине и барите, присутствующих в известняках в виде механической примеси. Своей точки зрения авторы не высказывают.

4. По Б. И. Сребродольскому (1964, 1965) и Н. П. Юшкину (1962), целестин и барит разделены во времени и пространстве и никогда не встречаются вместе в одних трещинах и пустотах.

5. По Н. П. Юшкину (1962, 1966), целестин, барит и сера являются одновременными парагенными образованиями и в Предкарпатских месторождениях составляют так называемый «парагенезис минералов, сформировавшихся в процессе серообразования».

К сожалению, во всех публикациях отсутствуют обоснованные химическими анализами, проведенными по представительным пробам, сведения о средних содержаниях стронция и бария по типам серных руд и литологическим разностям пород Предкарпатского сероносного бассейна.

Единственным минералом стронция в серных месторождениях Предкарпатья является сульфат стронция — целестин, если не считать находки мельчайших выделений карбоната стронция — стронцианита, обнаруженного А. И. Шайнюк (1972) в целестиновой жилке в Роздольской серной залежи и возникшего за счет разложения целестина. Барий представлен здесь баритом.

Нами установлены две формы локализации стронция и бария в серных месторождениях Предкарпатья: концентрированные скопления в виде линз, гнезд и прожилков и вкраплений целестина и барита в известняках, главным образом осерненных, и бедное, но широкое рассеяние стронция и бария в виде изоморфной примеси в кальцитах, присутствующих в тех или иных количествах во всех породах серных месторождений. Сочетание концентрированной (минеральной) и рассеянной (изоморфной) форм локализации стронция и бария и определяет особенности распределения этих элементов в Предкарпатских серных месторождениях.

В рудной залежи целестин концентрируется в следующем виде. В виде согласных линз и пластообразных залежей мощностью от 0,5 до 10 см, но местами встречаются раздувы до 15—20 см. Такие скопления распространены главным образом в серных рудах полосчатой текстуры и в нижней части рудной залежи (рис. 31). Здесь с целестином ассоциирует крупнокристаллический вторичный кальцит и вторичная явнокристаллическая сера (рис. 32). Широко распространены гнездовые скопления целестина в пустотах выщелачивания осерненных известняков. В таких гнездах целестин образует кристаллические

агрегаты со вторичным кальцитом и явнокристаллической серой. Иногда встречается кварцин. В тех случаях, когда пустоты не полностью выполнены этим агрегатом, целестин образует друзы и щетки на их стенках (рис. 17). Крупные гнезда целестина встречаются главным образом в нижней части рудной залежи, мелкие гнезда распространены по всему разрезу. Кроме того, целестин встречается в осерненных и бессерных известняках в виде вкрапленности, местами тонкой (менее 0,1 мм), неизменно приуроченной к участкам интенсивного развития вторичного кальцита и вторичной явнокристаллической серы.

Соотношения целестина и серы следующие. Совместно с целестином встречается только вторичная явнокристаллическая сера как кристаллически-агрегатная, так и зернисто-агрегатная.

Чаще вторичная сера нарастает на целестине, но местами наблюдается обратная картина. Так, например, на рис. 17 видно, что на зернисто-агрегатной сере нарастает целестин, а на нем развиваются скопления кристаллически-агрегатной серы. Но во всех случаях в скоплениях целестина первичная скрытокристаллическая сера отсутствует, а в скоплениях сплошной скрытокристаллической серы отсутствует или находится в ничтожно малом количестве целестин (содержание в этой сере SrO — 0,00007%, что ниже кларкового). Многолетние детальные исследования, проведенные нами на Роздольском и Подорожненском месторождениях, позволяют считать эту особенность общей закономерностью.

Наблюдается закономерная обогащенность целестином нижних частей рудных залежей и в особенности припочвенных пачек. Стронций, изоморфно входящий в кальцит, по-видимому, равномерно распределен в толще осерненных и бессерных известняков, но этот вопрос заслуживает дальнейшего изучения. Хотя обогащенности изоморфным стронцием нижних частей рудных залежей не прослеживается, тем не менее общее содержание стронция здесь максимальное и снижается вверх по разрезу, что объясняется влиянием особенностей распределения стронция в минеральной форме — в целестине.

Концентрированные скопления барита распространены главным образом в осерненных известняках, но встречаются и в бессерных известняках и локализуются в эпигенетических пустотах. Баритоносные пустоты распространены преимущественно в верхней части рудной залежи и представлены небольшими (0,5—5,0 см) гнездами и тонкими (0,3—2,0 см), короткими (5,0—20,0 см) прожилками. Барит выстилает стенки пустот и заполняет трещинки в известняках, причем обычно он нарастает на кальците, образуя друзовые агрегаты. Часто вместе с баритом находится вторичная явнокристаллическая сера, но первичной скрытокристаллической серы в скоплениях барита нет. В одних случаях вторичная сера развивается на барите, в других — ба-

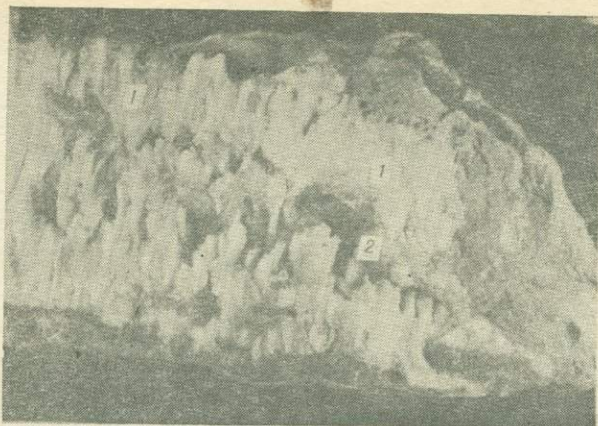


Рис. 31. Агрегат лучистого целестина с гнездами явнокристаллической серы из линзы в полосчатой серной руде:

1 — целестин; 2 — сера, ум. $1\frac{1}{4}$.

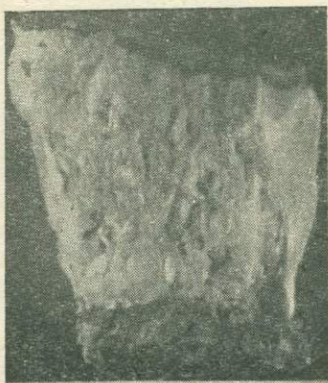


Рис. 32. Агрегат лучистого целестина из линзы в полосчатой серной руде, ум. $1\frac{3}{5}$.



Рис. 33. Лучистые агрегаты целестина.

рит нарастает на серных агрегатах, но наблюдается и одновременное образование этих двух минералов. По-видимому, главная масса барита образовалась после явнокристаллической серы.

Морфология и химический состав целестина и барита

Целестин встречается как в виде отдельных кристаллов, так и в виде их агрегатов. Размеры кристаллических индивидов от долей миллиметра до 5—8 мм. Местами наблюдается тонкокристаллический целестин с размером кристаллических неделимых менее 0,1 мм. Целестины бесцветные, водопрозрачные и бледно-голубые, причем последняя окраска наиболее распространена. Кристаллооптические константы целестина следующие: $n_g = 1,638 \pm 0,002$, $n_p = 1,629 \pm 0,002$, $2V = 50^\circ$. Удельный вес 3,959—3,969.

Целестин образует лучистые (рис. 31—33), иногда радиально-лучистые (рис. 32), пластинчатые (рис. 34) и столбчатые (рис. 35) кристаллы, причем первые характерны для согласных линз, а вторые — для гнездовых скоплений в пустотах. Чаше кристал-



Рис. 34. Друза пластинчатых кристаллов целестина.

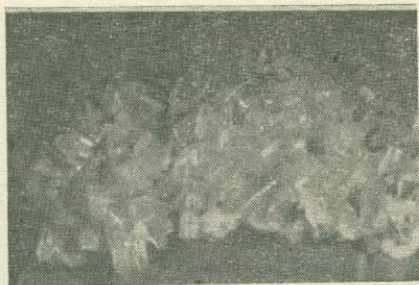


Рис. 35. Столбчатые кристаллы целестина.

Химический состав целестинов из Роздольского серного месторождения

Компо- ненты	Целестин лучистый из прожил- ков, мощностью до 10—15 мм (рис. 31)			Пластин- чатый целестин	Столбча- тый целес- тин	Кристал- лы из пустот	Сплош- ной лучис- тый целес- тин
	проба № 909	проба № 911	проба № 912				
SrO	55,0	56,0	55,5	53,3	55,6	55,3	55,3
BaO	0,61	0,09	0,12	0,8	—	сл.	0,28
CaO	сл.	сл.	сл.	1,74	0,08	0,78	1,10
MgO	—	—	—	—	—	—	—
MnO	—	—	—	—	—	—	—
FeO	0,04	0,07	0,07	—	—	—	—
SO ₃	43,67	43,30	43,41	43,47	43,41	43,50	43,04
CO ₂	—	—	—	—	—	—	—
Cl	—	—	—	0,01	0,01	—	—
SiO ₂	—	—	0,27	—	—	—	—
Al ₂ O ₃	0,02	0,04	0,05	—	—	—	—
Fe ₂ O ₃	0,05	—	—	0,06	0,04	—	—
K ₂ O	—	—	—	—	—	—	—
Na ₂ O	—	—	—	—	—	—	—
H ₂ O ⁻	0,09	0,05	0,09	0,26	0,33	—	—
Сумма	99,48	99,55	99,43	99,64	99,47	99,58	99,72

Перед анализом кристаллы целестина до измельчения обрабатывались 5%-ной HCl для удаления механической примеси кальцита

Химические анализы по пробам авторов (909, 911, 912, 923 и 924) произведены в лаборатории ИОНХ АН УССР, Одесса. Аналитики Ф. Е. Бекман и А. Д. Улезко.

лы целестина образуют мономинеральные скопления, но иногда в них наблюдаются кварцин, горный хрусталь и вторичный гипс.

Для характеристики состава целестинов различного габитуса нами проведены химические анализы мономинеральных проб лучистого, пластинчатого и столбчатого целестинов. Результаты анализов приведены в табл. 55.

Анализы показывают, что роздольские целестины отличаются небольшим количеством изоморфных примесей бария и кальция, причем первый преобладает над вторым. По Б. И. Сребродоль-

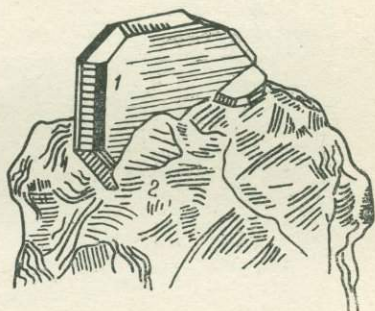
скому (1965), наблюдается обратная картина — отношение $\frac{CaO}{BaO}$

находится в пределах от 1,8 до 18. Необходимо осторожно подходить к цифрам содержания кальция в целестинах, так как источником его может быть механическая примесь кальцита. Последнее подтверждается тем, что в лучистых целестинах, обломки которых до измельчения были обработаны соляной кислотой,

обнаружены лишь следы CaO , а в необработанных HCl пробах целестина установлено заметное содержание CaO (проба 929). Это предположение подкрепляется и недостатком SO_3 для связи всех катионов. Наличие механической примеси кальцита в целестинах подтверждает для двух приведенных в табл. 53 проб и Е. К. Лазаренко (1958).

Сколько-нибудь заметной разницы в содержании изоморфной примеси бария и кальция в целестинах различного кристаллографического облика не прослеживается, и поэтому рискованно делать выводы о зависимости облика кристаллов целестина (призматические кристаллы, пинакоидальные многогранники) от отношений в них $\frac{\text{CaO}}{\text{BaO}}$, как об этом пишет Б. И. Сребродольский

Рис. 36. Вростание пластинчатого кристалла барита (1) в явнокристаллической сере (2).



(1965), тем более, когда есть данные, что источником обнаруженного химанализами кальция в целестинах является не только и не столько изоморфная его примесь, сколько механическая примесь кальцита. Остальные, показанные в табл. 53 компоненты — SiO_2 , Al_2O_3 и т. д., относятся к механическим примесям, внесенным или захваченным при кристаллизации целестина. Спектральный анализ показал присутствие в целестине Na , Mg , Ca , Ti , Mn , Fe , Cu .

Барит представлен главным образом в виде агрегатов кристаллов в известняках, реже встречаются отдельные, изолированные кристаллы. Размеры кристаллов барита от 0,3 см до 1,5 см. Цвет баритов светло-коричневый, грязно-серый, молочно-белый и реже встречаются бесцветные, водопрозрачные разновидности. Показатели преломления кристаллов барита следующие: n_g — 1,647—1,650, n_p — 1,637—1,638. Угол оптических осей от 37 до 43°. Плотность коричневых баритов 4,487, бесцветных — 4,420, молочно-белых баритов — 4,412 (Б. И. Сребродольский, 1964).

У баритов преобладает столбчатый призматический габитус. Наиболее характерны пластинчатые (рис. 36, 37), столбчатые и габлитчатые (рис. 38) кристаллы, образующие друзы, иногда значительных размеров. Чаше бариты образуют мономинераль-

ные агрегаты, но иногда в них встречается кварцин и вторичный гипс.

Представление о составе баритов из Роздольского месторождения дают приведенные в табл. 56 результаты химических анализов.

Таблица 56

Химический состав баритов из Роздольского серного месторождения

Компоненты	Таблитчатые кристаллы барита*	Пластинчатые кристаллы барита*	Шестоватые кристаллы барита*	Коричневые таблитчатые кристаллы барита, по Б. И. Сребродольскому (1964)	Бесцветные призматические кристаллы барита, по В. М. Брандбурге (1961)
BaO	64,74	62,14	62,63	62,27	60,12
SrO	1,12	1,32	1,35	0,48	0,58
CaO	0,20	0,40	0,20	0,38	2,84
MgO	Не обн.	0,07	0,04	0,05	0,06
MnO	Не обн.	Не обн.	Не обн.	—	—
FeO	Не обн.	Не обн.	Не обн.	—	—
SO ₃	33,77	34,68	34,54	35,50	55,92
CO ₂	Не обн.	Не обн.	Не обн.	—	—
Cl	0,01	Не обн.	Не обн.	—	—
SiO ₂	Не обн.	0,50	0,36	1,63	—
Al ₂ O ₃	0,06	0,11	0,15	0,20	—
Fe ₂ O ₃	Не обн.	0,05	0,07	—	0,26
K ₂ O	Не обн.	Не обн.	Не обн.	—	—
Na ₂ O	Не обн.	Не обн.	Не обн.	—	—
П.п.п.	Не обн.	0,12	0,11	0,08	—
H ₂ O ⁻	Не обн.	0,22	0,17	—	—
Сумма	99,90	99,61	99,62	100,59	99,78

* Химические анализы по пробам авторов выполнены в лаборатории Одесского опытного завода ИОНХ АН УССР. Аналитики Ф. Е. Бекман, А. Д. Улезко, А. Д. Лагутина

Анализы показывают, что содержание стронция и кальция в баритах невелико, причем первый элемент нужно отнести к изоморфной примеси, а часть второго, по-видимому, относится к механической примеси кальцита. Спектральным анализом в баритах обнаружены Na, Mg, Mn, Fe, Ti, Cu.

Особенности распределения стронция и бария в минералах Роздольского месторождения

Для суждения о связях стронция и бария с главными минералами Роздольского месторождения приведено определение этих элементов в первичной и вторичной сере, во вторичных кальцитах, в барите и целестине (табл. 57).

Необходимо отметить, что содержание стронция и бария определено химическими анализами, но не непосредственно в са-



Рис. 37. Друза пластинчатых кристаллов барита.

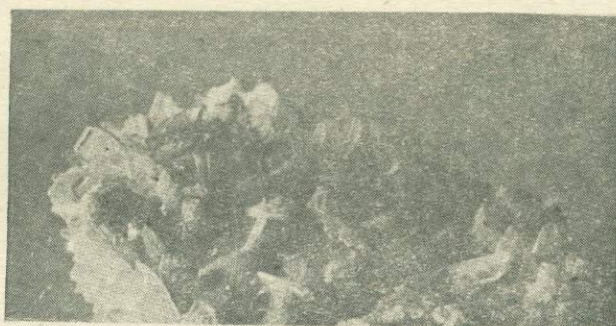


Рис. 38. Друза таблитчатых и столбчатых кристаллов барита.

мой сере, а в ее минеральных примесях, полученных путем растворения серы, и затем пересчитано на серную навеску. Таким образом, примеси к сере в данном случае сыграли роль концентратов с повышенным содержанием стронция и бария. Так например, в примесях и в первичной сплошной скрытокристаллической сере содержание SrO равно 0,054%, в примесях ко вторичной кристаллически-агрегатной сере — 0,38% и в примесях к зернисто-агрегатной сере — 0,24% (табл. 33).

В материалах табл. 57 привлекает внимание резко пониженная концентрация стронция и бария в первичной сере по сравнению со вторичной. В первичной сере содержание стронция исчисляется сотысячными долями процента, что на три порядка ниже кларка (кларк стронция — 0,045%) и на два порядка ниже содержания этого элемента во вторичной сере. Содержание бария в первичной сере на один порядок ниже кларка (кларк — 0,05%) и в двадцать раз ниже, чем во вторичной сере, а в общем, концентрация бария в сере выше, чем стронция.

Эти данные не оставляют места для предположения об одновременном парагенном образовании первичной серы, целестина и барита, которое высказывают многие исследователи (Д. П. Боб-

Содержание стронция и бария в минералах
Роздольского серного месторождения

Минералы	Число анализов	Содержание SrO, %			Содержание BaO, %		
		мин.	макс.	среднее	мин.	макс.	среднее
Первичная сплошная скрытокристаллическая сера	1			0,00007			0,003
Вторичная зернисто-агрегатная сера	1			0,0022			0,070
Вторичная кристаллически-агрегатная сера	3			0,0014	0,000056	0,2243	0,0759
Среднее по вторичной сере	4			0,0018			0,0729
Вторичный кальцит из осерненных известняков	8	0,02	0,7	0,23	Не обн.	0,11	0,04
Вторичный кальцит из неосерненных известняков	4	0,05	0,96	0,29	Не обн.	0,08	0,04
Среднее по вторичному кальциту	12	0,02	0,96	0,26			0,04
Барит	3	1,12	1,35	1,3	62,14	64,74	63,1
Целестин	5	53,3	56,0	54,7	Сл.	0,8	0,30

ровник, 1965; И. И. Алексенко, 1964, 1967; Н. П. Юшкин, 1962, 1966). Если остановиться на этой точке зрения, то следовало бы ожидать обогащение первичной серы стронцием и барием и обеднение ими вторичной серы в результате ее самоочистки при перекристаллизации. В действительности наблюдается обратная картина, что свидетельствует о независимости отложения первичной серы от эпигенетических гидрогенных процессов образования целестина и барита и о взаимосвязи последних с процессами переотложения и перекристаллизации серы. Что касается ничтожно малых количеств стронция и бария в первичной сере, то они могут быть объяснены захватом серой при отложении мельчайших терригенных частиц целестина и барита, о чем свидетельствуют находки их в серных скоплениях.

Вторичные кальциты в отличие от серы характеризуются повышенным содержанием стронция и пониженным бария. В значительной мере это объясняется различной способностью к изоморфной смесимости этих двух элементов в карбонатах кальция — повышенной стронция и пониженной бария. Однако нужно иметь в виду, что во вторичном кальците часто присутствуют выделения аутигенного целестина, который в определенной степени обуславливает повышенное содержание стронция. В баритах содержание стронция невелико — от 1,12 до 1,35%, а в целестинах содержание бария еще ниже — от 0,1 до 0,8%.

Особенности распределения стронция и бария в породах Роздольского месторождения

Стронций распространен во всех породах, слагающих месторождение, в количествах, превышающих кларк, и только в четвертичных отложениях его концентрация ниже кларковой. Содержание бария в породах, как правило, ниже кларка или близко кларку. Нами произведено дифференцированное опробование известняков, глин и гипсов с выделением разностей, находящихся в пределах рудной залежи, и разностей, обособленных от нее. Всего по породам Роздольского месторождения отобраны и проанализированы на стронций и барий 350 проб, результаты анализов приведены в табл. 58.

Таблица 58

Распределение стронция и бария в породах Роздольского месторождения

Наименование руд	Число анализов	Содержание, %						Соотношение SrO/BaO
		SrO			BaO			
		мин.	макс.	среднее	мин.	макс.	среднее	
Четвертичные отложения	8	0,002	0,04	0,02	Не обн.	0,05	0,01	2,0
Глины, покрывающие рудную залежь	42	0,01	0,11	0,05	Не обн.	0,26	0,04	1,2
Глины из прослоев в рудной залежи	75	0,04	2,52	0,33	Не обн.	0,25	0,02	1,4
Неосерненные известняки в кровле рудной залежи	72	0,04	0,37	0,14	Не обн.	1,15	0,13	1,0
Прослои неосерненных известняков внутри рудной залежи	25	0,04	0,86	0,28	Не обн.	0,43	0,1	2,8
Неосерненные известняки за контуром рудной залежи	35	0,01	0,55	0,09	Не обн.	0,18	0,01	9,0
Среднее по неосерненным известнякам	132	0,01	0,86	0,16	Не обн.	1,15	0,08	2,0
Гипсы	73	0,10	1,24	0,35	Не обн.	Не обн.	Не обн.	
В том числе прикровельная часть гипсов (мощность 1 м)	39	0,10	1,24	0,30	Не обн.	Не обн.	Не обн.	
Ангидриты	9	0,23	0,64	0,38	Не обн.	Сл.	Сл.	
Гипсоангидриты нерасчлененные	13	0,03	0,84	0,41	Не обн.	0,06	Сл.	
Среднее по гипсоангидритовой толще	95	0,03	1,24	0,40	Не обн.	0,06	Сл.	

Как показывает табл. 58, наименьшее содержание стронция отмечается в четвертичных отложениях; низкое, ниже кларкового, содержание в них и бария. Весьма бедное содержание стронция ($\text{SrO} - 0,05\%$) и бария ($0,04\%$) и в глинах, покрывающих рудную залежь и отделенных от нее пачкой неосерненных известняков. Но в осерненных глинах, залегающих в виде согласных прослоев в рудной залежи и сингенетичных ей, содержание стронция повышенное ($\text{SrO} - 0,33\%$). Это следует связывать с влиянием эпигенетических гидрогенных процессов, давших аутигенный целестин, но не исключено и влияние физико-химических условий серно-карбонатной седиментации, сказавшихся на содержании изоморфного стронция в Карпатах, а возможно, и сорбированного глинами стронция. Содержание стронция в глинах выше, чем содержание бария, и значение $\frac{\text{SrO}}{\text{BaO}}$ здесь равно 1,4.

В бессерных известняках наиболее отчетливо прослеживается дифференциация содержания стронция в зависимости от положения известняков относительно рудной залежи. Минимальное содержание стронция ($\text{SrO} - 0,09\%$) отмечается в известняках, находящихся за контуром рудной залежи. Низкое содержание стронция в известняках ($\text{SrO} - 0,14\%$), перекрывающих рудную залежь, в то время как в прослоях неосерненных известняков, находящихся в рудной залежи, наблюдается повышение концентрации этого элемента вдвое. Содержание стронция в бессерных известняках такое же, как и содержание бария.

Таким образом, прослеживается прямая связь в локализации стронциевой и серной минерализации, что, по-видимому, объясняется как условиями седиментации, так и последующими процессами гидрогенного метаморфизма. В общем, содержание стронция в известняках Роздольского месторождения выше, чем в известняках из других регионов: Русская платформа $\text{SrO} - 0,047\%$, Волго-Уральская область $\text{SrO} - 0,071\%$, Кавказ $\text{SrO} - 0,19\%$, ГДР $\text{SrO} - 0,03\%$ (В. И. Бурков, Е. К. Подпорина, 1962).

Обособленное место по содержанию стронция и бария занимают подстилающие рудную залежь гипсы и ангидриты. Содержание стронция в них значительно выше, чем в бессерных известняках и глинах, но барий здесь практически отсутствует и устанавливаются только следы этого элемента. В прикровельной части гипсов, контактирующей с рудной залежью, не обнаруживается обогащения стронцием, хотя в серной руде содержание этого элемента значительно выше, чем в гипсах. В гипсоангидритовой толще не встречены сколько-нибудь крупные гнезда, прожилки или пропластки целестина, можно лишь видеть мелкие выделения этого минерала. Таким образом, вопрос о формах нахождения стронция в сульфатной толще остается открытым и требует дальнейших исследований. Можно предположить изоморфное вхождение стронция в сульфаты кальция, но не исклю-

чено, что часть его находится в тонкорассеянном целестине. В среднем содержание стронция в роздольских гипсах и ангидритах значительно выше, чем в сульфатолитах других регионов.

В заключение следует отметить, что резкое отличие содержания стронция и бария в гипсоангидритовой толще и в серных рудах противоречит гипотезе метасоматического превращения гипсоангидритов в осерненные известняки.

Особенности распределения стронция и бария в серных рудах Роздольского месторождения

Для получения сведений о характере распределения стронция и бария в серных рудах проведено детальное опробование не только геолого-промышленных, но и генетических типов руд — первичных и вторичных. Кроме известняковых серных руд, опробованы на стронций и барий глинистые и окисленные руды, а также валовые руды, то есть природная смесь известняковых, глинистых и окисленных руд. Результаты анализов приведены в табл. 59.

Табл. 59 показывает, что в пределах рудной залежи прослеживается отчетливая дифференциация в распределении стронция и бария по типам известняковых серных руд. Минимальное содержание стронция и бария наблюдается в первичных рудах, состоящих в основном из первичной серы и первичного пелитоморфного кальцита.

Максимальная концентрация стронция и бария прослеживается во вторичных рудах, состоящих из вторичной серы и вторичного кальцита, с которыми парагенетически связан целестин и барит. В сложных рудах, состоящих из перемежаемости первичных и вторичных руд, содержание стронция и бария, естественно, занимает промежуточное положение.

Установленные закономерности распределения стронция и бария в месторождении дают основания сделать следующие выводы. В рудной залежи прослеживается четкая зависимость концентрации целестина и барита от содержания вторичной явнокристаллической серы и вторичного кальцита, что приводит к мысли об образовании всех этих минералов в результате одних и тех же эпигенетических процессов перекристаллизации первичных руд (водородный метаморфизм). В первичных рудах, слабо затронутых процессами водородного метаморфизма; где вследствие этого содержание вторичной серы и вторичного кальцита небольшое, наблюдается пониженная концентрация стронция и бария, приближающаяся к концентрации этих элементов в бессерных известняках. Вторичные руды, являющиеся продуктом только водородного метаморфизма, отличаются наивысшим содержанием стронция и бария. Эти обстоятельства свидетельствуют о независимости процессов огложения первичной скрыто-

Распределение стронция и бария по типам серных руд
Роздольского месторождения

Типы руд	Число анализов	Содержание, %						Соотношение SrO / BaO
		SrO			BaO			
		минимальное	максимальное	среднее	минимальное	максимальное	среднее	
Первичные известняковые руды:								
руды с преобладанием сплошной скрытокристаллической серы	124	0,04	7,5	0,86	Не обн.	0,67	0,06	12
руды с преобладанием тонкорассеянной серы	122	0,06	6,93	0,76	Не обн.	0,89	0,10	7
Среднее по первичным рудам	246	0,04	7,5	0,8	Не обн.	0,89	0,08	10
Сложные известняковые руды (с преобладанием явнокристаллической серы)	250	0,06	9,05	0,98	Не обн.	1,04	0,10	9,8
Первичные руды, входящие в состав сложных руд	12	0,05	4,6	0,8	Не обн.	0,56	0,07	11
Вторичные руды, входящие в состав сложных руд	201	0,02	19,6	1,15	0,10	16,8	0,68	1,7
В том числе:								
вторичные руды полосчатой текстуры	121	0,03	19,6	1,42	0,10	1,03	0,12	1,1
вторичные руды гнездовой текстуры	55	0,02	6,45	0,74	0,10	16,8	1,22	0,6
вторичные руды прожилковой текстуры	25	0,03	6,06	0,8	0,10	6,66	0,69	1,1
Среднее по известняковым серным рудам	709	0,02	9,05	0,97	Не обн.	16,8	0,10	9,7
Глинистые руды (пропластки осерненных глин в рудной залежи)	75	0,04	2,52	0,33	Не обн.	0,25	0,02	1,6
Окисленные руды	24	0,05	1,38	1,4	0,03	1,05	0,6	2,3
Среднее по валовым серным рудам (известняковым, глинистым, окисленным)	808			0,92			0,13	7

кристаллической серы от эпигенетических гидрогенных процессов и от вторичного эпигенетического минералообразования, представленного аутигенным рядом — явнокристаллическая сера, кальцит, целестин, барит.

В этой связи представляются недоказательными утверждения Д. П. Бобровника (1965) и Н. П. Юшкина (1962, 1966) об одновременности и связанности процессов первичного серообразования и возникновения концентрированных скоплений целестина и барита.

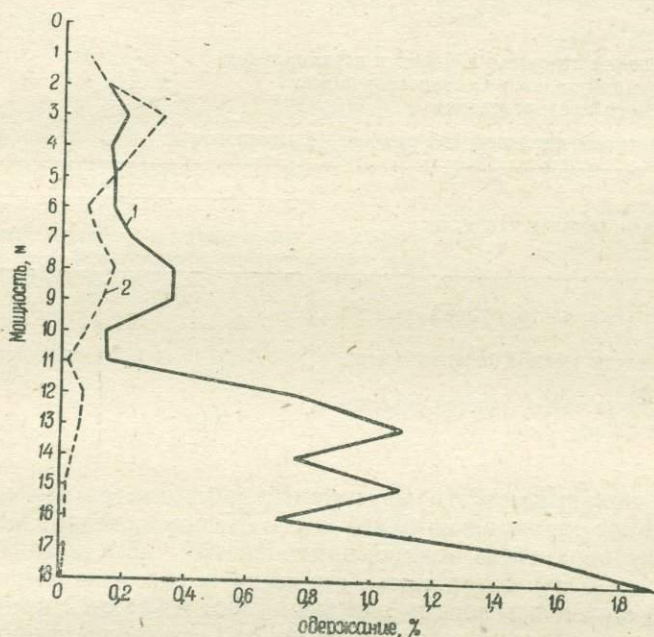


Рис. 39. График распределения стронция (1) и бария (2) в вертикальном разрезе рудной залежи Северного участка Роздольского месторождения (по результатам анализов 153 проб из 11 скважин).

В глинистых рудах, представленных прослоями осерненных глин в рудной залежи, содержание стронция и бария в три раза ниже, чем в известняковых серных рудах, но в шесть раз выше, чем в покрывающих глинах, что объясняется избирательностью гидрогенных процессов. Сравнительно высокое содержание стронция и бария в окисленных рудах обусловлено остаточным обогащением их целестином и баритом при выносе из известняковых серных руд серы и кальцита в процессе окисления. Это подтверждается наличием в рыхлых продуктах окисления зерен целестина и барита.

Содержание окиси стронция в валовых серных рудах, то есть в смеси известняковых, глинистых и окисленных серных руд рав-

но 0,92%, а окиси бария — 0,13%. Рассматривая отношение $\frac{\text{SrO}}{\text{BaO}}$ в серных рудах, следует отметить, что во всех случаях стронций преобладает над барием, причем наибольшее преобладание наблюдается в первичных рудах, где это отношение равно десяти, а наименьшее — во вторичных рудах — 1,7.

Характер распределения стронция и бария в вертикальном разрезе рудной залежи иллюстрируется графиком (рис. 39) и данными табл. 60.

Таблица 60

Распределение стронция и бария в вертикальном разрезе рудной залежи Северного участка Роздольского месторождения

По результатам анализов 153 проб из 11 скважин

Распределение по разрезу	Содержание, %	
	SrO	BaO
Прикровельная часть рудной залежи (мощность 2 м)	0,34	0,10
Средняя часть рудной залежи (мощность 8 м)	0,76	0,11
Припочвенная часть рудной залежи (мощность 2 м)	2,47	0,01

Как показывают эти материалы, наблюдается закономерное обогащение стронцием нижней части рудной залежи и барием — средней и верхней. В нижней припочвенной части рудной залежи (мощность 2 м) содержание стронция в три раза выше, чем в средней части, и в восемь раз выше, чем в верхней прикровельной части. Наблюдения показывают, что эта закономерность обусловлена особенностями локализации концентрированных скоплений аутигенного целестина, и в частности сосредоточением в нижней части рудной залежи крупных скоплений целестина, а отнюдь не характером распределения рассеянной стронциевой минерализации в разрезе рудной залежи. Обогащенность нижней части рудной залежи целестином хорошо увязывается с преимущественным развитием здесь вторичной явнокристаллической серы, парагенной целестину.

В распределении бария наблюдается обратная закономерность — увеличение содержания этого элемента прослеживается не вниз по разрезу, а вверх. В нижней части разреза содержание BaO исчисляется сотыми долями процента, а в средней и верхней части — десятными долями процента.

Характер распределения стронция и бария в продуктах флотации серных руд Роздольского месторождения

Нами проведено изучение стронциенности продуктов флотации серных руд Роздольского месторождения, причем анализам на стронций и барий подвергались средние помесячные и кварталные пробы исходной руды, концентратов и хвостов флотации. Чтобы судить о степени представительности таких проб, следует отметить, что месячная проба насчитывает многие сотни тысяч тонн руды и составлена из 90 посменных проб обогатительной фабрики.

Средние содержания стронция и бария в продуктах флотации серных руд по данным тридцати месячных и трех кварталных проб приведены в табл. 61.

Таблица 61

Содержание стронция и бария в продуктах флотации серных руд на Роздольской обогатительной фабрике

Продукты флотации	Число средне-месячных проб	Содержание, %					
		SrO			BaO		
		мини-мальное	макси-мальное	среднее	мини-мальное	макси-мальное	среднее
Исходный продукт (валовая серная руда)	31	0,24	0,98	0,62	0,1	0,78	0,38
Серный концентрат	33	0,05	0,32	0,16	Не обн.	0,22	0,04
Хвосты флотации	33	0,28	1,19	0,73	0,03	0,99	0,47

Как и следовало ожидать, серный концентрат обеднен стронцием и барием, а хвосты флотации обогащены этими элементами по сравнению с исходной рудой. Однако концентрация стронция в хвостах флотации незначительна, и они мало отличаются по насыщенности этим элементом от исходной руды (SrO равно 0,73% против 0,62%).

Характер распределения стронция и бария в продуктах флотаций серных руд и амплитуда разброса содержания этих элементов по отдельным пробам хорошо иллюстрируются следующим графиком (рис. 40). График подтверждает показанную в табл. 61 общую закономерность распределения стронция в продуктах флотации, но здесь следует отметить, что барий, подчиняясь общей закономерности в большей мере, чем стронций, концентрируется в хвостах флотации и в меньшем количестве остается в серных концентратах.

О степени изменчивости содержания стронция и бария в товарной руде и в продуктах флотации можно судить по следующему графику (рис. 41), показывающему характер распределе-

ния этих элементов по отдельным месячным пробам обогатительной фабрики. График показывает, что содержание SrO в рудах помесячной добычи колеблется от 0,3 до 0,95% и BaO — от 0,10 до 0,75%. Содержание стронция и бария по отдельным пробам в хвостах флотации, естественно, находится в прямой коррелятивной зависимости от содержания этих элементов в исходной руде, что отчетливо показано на графике. Содержание SrO в хвостах флотации в месячных пробах колеблется от 0,3 до 1,25% и BaO — от 0,1 до 1,0%.

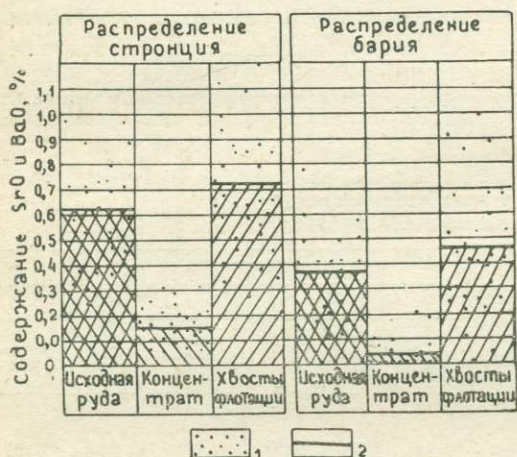


Рис. 40. График распределения стронция и бария в продуктах флотации серных руд Роздольского месторождения (по 30 месячным и 3 кварталным пробам обогатительной фабрики за 1959—1966 гг.):

1 — содержание SrO и BaO в отдельных пробах; 2 — среднее значение содержаний SrO и BaO.

Для решения вопросов попутного получения целестинового концентрата из продуктов обогащения серных руд важно знать характер распределения стронция по фракциям продуктов флотации. Эти данные приведены в табл. 62.

Как явствует из табл. 62, в исходной руде содержание стронция закономерно, но не очень круто повышается от крупных фракций к мелким. В хвостах флотации эта закономерность выражена более резко и во фракции —0,074 мм наблюдается повышение содержания окиси стронция в 2 раза сравнительно с фракцией 0,25 мм. Как нам представляется, это явление не связано с первичными размерами зерен целестина в рудах и объясняется избирательным переизмельчением при дроблении этого хрупкого минерала, а также обогащением тонких классов хвостов флотации измельченным пелитоморфным известняком, содержащим изоморфный стронций. Однако не исключена возможность нахождения части целестина в рудах в тонких зернах.

Естественно, в продуктах флотации стронций находится в тех же формах, что и в серной руде — частью в составе целестина, частью в изоморфной примеси в кальцитах и в тех же соотношениях, что и в серной руде. Очевидно, можно говорить об извлечении только минеральной, целестиновой части стронция, ибо

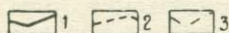


Рис. 41. График изменения содержания SrO и BaO в пробах продуктов флотации серных руд Роздольского месторождения (по пробам обогатительной фабрики за 1960—1966 гг.):

1 — исходная руда; 2 — концентрат; 3 — хвосты флотации.

Таблица 62

Распределение стронция по фракциям продуктов флотации средней технологической пробы серных руд Роздольского месторождения за I квартал 1960 г.

№ пробы	Характеристика пробы	Фракции, мм	Содержание SrO, %		
			исходная руда	концентрат	хвосты флотации
20	Средняя проба валовой серной руды за I квартал 1960 г.	+0,25	0,23	0,10	0,28
		+0,16	0,26	0,11	0,37
		+0,074	0,33	0,09	0,54
		-0,074	0,37	0,09	0,50
		Среднее	0,33	0,10	0,45

изоморфная его часть может быть извлечена только гидрометаллургическим путем.

Из приведенных материалов видно, что ни в исходных пробах помесечной добычи роздольской серной руды, ни в хвостах флотации, ни в их фракциях содержание окиси стронция не поднимается даже до 1,5—2%. Это, безусловно, затруднит получение промышленного целестинового концентрата и повысит стоимость извлеченного стронция.

О количественных соотношениях стронция и бария, находящихся в минеральной форме и в изоморфной примеси в кальцитах

Если нет сомнений в том, что концентрированные локализации стронция и бария в Роздольском месторождении связаны со скоплениями целестина и барита, то оставалась невыясненной форма нахождения в серных рудах и вмещающих породах рассеянной стронциевой и бариевой минерализации. Высказывалось лишь предположение, что рассеянные стронций и барий частично входят как изоморфная примесь в состав кальцитов руд и пород, частично присутствуют в них в виде мелкокристаллического распыленного целестина и барита (Д. П. Бобровник, 1965). Но эти предположения не подкреплены какими-либо конкретными исследованиями.

Нами предпринята попытка решить вопрос о природе рассеянной стронциевой и бариевой минерализации в рудах Роздольского серного месторождения. Для решения этой важной и интересной задачи проведены следующие исследования.

Отобраны крупные (от 0,2 до 2 кг) и достаточно представительные пробы всех типов серных руд Роздольского месторождения. Отбор проб произведен точечным методом в бортах карьера. После измельчения до 0,1 мм отобраны навески, в которых химанализом определено общее содержание стронция и бария. Затем вся оставшаяся масса проб декарбонатизировалась путем обработки 10%-ной соляной кислотой без подогревания. При разрушении карбонатов кальция изоморфные примеси в них и в том числе примеси стронция перешли в раствор (в солянокислую вытяжку), а присутствующие в рудах и породах некарбонатные минералы, в том числе целестин и барит, остались в осадке (согласно справочникам эти минералы не растворяются в HCl). Раствор отфильтровывался, а осадок промывался дистиллированной водой.

Химанализом нерастворимого остатка, проведенным по той же методике, что и для исходных проб, установлено содержание стронция и бария, не связанных изоморфно в кальцитах и входящих в состав целестинов и баритов. Возможно, в глинах часть стронция и бария находится также в сорбированном виде в глинистых минералах — гидрослюдах и монтмориллонитах. Пере-

счетом содержания стронция и бария в нерастворимом остатке на степень его концентрации при декарбонатизации установлено содержание этих элементов в исходной руде, но не входящих изоморфно в кальциты, а только связанных в целестине и барите и сорбированных глинистыми минералами. Вычитая из общего содержания стронция и бария в исходной руде содержание этих элементов в ней, не связанных изоморфно с кальцитами, находим ту долю стронция и бария, которая изоморфно входит в кальциты. Необходимо сделать следующие замечания касательно степени корректности проведенных исследований. Хотя согласно справочникам целестин и барит не растворяются в соляной кислоте, однако можно предположить, что некоторая часть их, в особенности мелкокристаллическая, растворилась при декарбонатизации проб. Если это так, то полученные нами содержания изоморфных стронция и бария завышены. Для установления истинной картины необходимо провести опыты по растворимости целестина и барита в соляной кислоте при декарбонатизации известняковых серных руд.

Изложенные в табл. 63 результаты исследований позволяют сделать следующие выводы о закономерностях распространения изоморфных стронция и бария и о количественных соотношениях их и элементов, находящихся в минеральной форме.

Со всей очевидностью устанавливается, что часть рассеянных в серных рудах стронция и бария изоморфно входит в кальциты. Это особенно отчетливо выражено в первичных серных рудах, сравнительно слабо затронутых процессами эпигенетического гидрогенного преобразования, с которыми связано образование целестина и барита. В первичных рудах доля изоморфного стронция составляет 94% и бария — 85% от общего их содержания. Наши исследования показали, что повышенным содержанием изоморфных стронция и бария отличаются и неосерненные известняки (97 и 93% соответственно).

В сложных серных рудах (перемежаемость первичных и вторичных руд), более интенсивно преобразованных гидрогенными процессами и обогащенных вторичной серой и вторичным кальцитом, доля изоморфных стронция и бария снижается до 61 и 25% за счет значительного развития в них целестина и барита, являющихся аутигенными образованиями. Во вторичных рудах, состоящих в основном из вторичной серы и вторичного кальцита и являющихся продуктом только гидрогенного метаморфизма, доля изоморфного стронция падает до 34% и изоморфного бария — до 10% вследствие широкого распространения здесь крупных скоплений целестина и барита. В глинах содержание стронция и бария, изоморфно входящих в карбонаты кальция, выше, чем в сложных и вторичных серных рудах, что свидетельствует о небольшом развитии в глинах гидрогенного минералообразования и о незначительной сорбции стронция и бария глинистыми минералами.

Результаты исследований по установлению количества стронция и бария, изоморфно входящих в кальциты серных руд Роздольского месторождения

Характеристика проб	Число проб	Вес пробы до декарбонизации, г	Вес пробы после декарбонизации, г	Общее содержание в пробах до декарбонизации		Содержание стронция и бария, входящих в целестины и бариты				Содержание стронция и бария в изоморфной примеси в кальцитах				Отношение SrO в изоморфной примеси в кальцитах
				SrO	BaO	в остатке после декарбонизации		в пробе до декарбонизации		SrO		BaO		
						SrO	BaO	SrO	BaO	%	% к общему содержанию	%	% к общему содержанию	
Первичные известняковые серные руды	3	2551,4	755,7	0,33	0,21	0,06	0,09	0,017	0,02	0,31	94,0	0,18	85,6	1,8
Сложные известняковые серные руды (перемежность первичных и вторичных руд)	3	833,4	272,8	0,54	0,28	0,61	0,61	0,2	0,20	0,33	61,0	0,07	25,0	4,7
Вторичные известняковые серные руды	3	1438,9	67,5*	1,05	0,67	23,3	14,1	0,68	0,60	0,36	34,0	0,07	10,3	5,0
Глинистые руды (осерненные глины из прослоев в рудной залежи)	1	913,0	560,0	0,08	0,13	0,04	0,05	0,02	0,03	0,06	75,0	0,10	77,0	0,6
Покрывающие глины	1	688,0	540,0	0,11	0,18	0,04	Не обн.	0,03	—	0,08	72,7	—	—	—
Неосерненные известняки	11	2899,1	268,6	0,068	0,032	—	—	0,002	0,002	0,066	97,0	0,03	93,6	2,2

* Пробы освобождались и от серы.

При рассмотрении абсолютного содержания стронция и бария, входящих изоморфно в кальциты серных руд и вмещающих пород, устанавливается следующее. В серных рудах (осерненных известняках) наблюдается повышенное, но равномерное содержание изоморфного стронция (от 0,31 до 0,36%), а в неосерненных известняках — пониженное содержание (от 0,07 до 0,03%), типичное для карбонатных пород многих регионов — Русской платформы, Волго-Уральской области, а также ГДР, Японии (В. И. Бурков, Е. К. Подпорина, 1962). В изоморфных примесях карбонатов серных руд стронций преобладает над барием, и отношение $\frac{\text{SrO}}{\text{BaO}}$ варьирует от 1,8 до 5, причем меньшее значение относится к первичным рудам, а большее — к вторичным рудам, то есть к рудам наиболее преобразованным гидрогенными процессами.

Приведенные данные о распределении изоморфных стронция и бария свидетельствуют о неодинаковости геохимических условий формирования неосерненных известняков, первичных серных руд и вторичных руд. Эти различия проще и доказательней интерпретируются с позиций седиментогенной гипотезы, согласно которой изоморфные стронций и барий и их носитель — пелитоморфный кальцит — являются лагунными образованиями. В этом случае закономерное различие в содержаниях изоморфных стронция и бария в бессерных и осерненных известняках легко объяснить неодинаковой физико-химической обстановкой лагунных бассейнов (температура, концентрация солей, в частности солей стронция и бария, насыщенность сульфат-ионом, аэрация) при формировании этих пород. С позиции гипотезы метасоматического замещения гипсов указанные закономерности в распределении изоморфных стронция и бария остаются необъяснимыми.

В заключение необходимо еще раз подчеркнуть, что, возможно, приведенные выше содержания изоморфных стронция и бария завышены вследствие растворения некоторой части целестина и барита соляной кислотой при декарбонатизации проб. Но и в этом случае изменится лишь общий уровень содержания изоморфных стронция и бария, а их соотношения в различных типах серных руд и пород останутся неизменными.

О генезисе стронция

Существующие точки зрения на происхождение стронция в серных месторождениях Предкарпатья изложены выше. Здесь мы излагаем свои представления об условиях накопления стронция в Предкарпатских серных рудах.

Источником рассеянного стронция в рудах и породах серных месторождений Предкарпатья были выветривавшиеся породы области сноса (континентальный склон), которые поставляли

растворенные в незначительной концентрации соединения этого элемента в область верхнетортонской лагунной седиментации, где стронций изоморфно связывался с кальцитом в карбонатах и, вероятно, в сульфатах. Целестин в обломочном сносе почти не участвовал, о чем свидетельствует незначительное содержание стронция в обломочных некарбонатных породах (табл. 58).

Механизм образования концентрированных скоплений целестина в серных залежах представляется в следующем виде. В результате агрессивного действия CO_2 , содержавшегося в водах, циркулировавших в известняках и других карбонатсодержащих породах верхнего тортон, часть кальцита перешла в растворимые бикарбонатные соединения, а изоморфно входящий в состав кальцита стронций перешел в раствор в виде $\text{Sr}(\text{HCO}_3)_2$. При миграции вод, содержащих бикарбонат стронция, в зону серных залежей, насыщенных сульфатно-кальциевыми водами, бикарбонат стронция входит во взаимодействие с сульфат-ионом и в местах наибольшей концентрации выпадает целестин, заполняя пустоты выщелачивания и тектонические трещины в известняках. Воды с наибольшей концентрацией сульфат-иона локализируются в контактовой зоне серных руд и подстилающей сульфатной толще и, видимо, поэтому нижняя припочвенная часть рудных залежей и верхняя часть гипсов обогащены целестином.

Эти процессы в совокупности с близкоодновременными процессами выщелачивания известняков, образования вторичного кальцита и вторичной явнокристаллической серы и составляют сущность гидрогенных преобразований руд и пород Предкарпатских серных месторождений. Гидрогенное минералообразование характеризуется устойчивым парагенезисом аутигенных минералов — кальцит, явнокристаллическая сера, целестин и барит.

Развиваемые нами положения могут быть подкреплены следующими материалами. Проведенными нами исследованиями (Б. В. Мерлич, Н. М. Даценко, 1972) установлено, что состав минералообразующих растворов из включений в целестинах

$\left(\frac{\text{SO}_{4_{80}} \cdot \text{HCO}_{3_{11}}}{\text{Ca}_{88}} \right)$ и состав современных пород сероносного известнякового горизонта $\left(\frac{\text{SO}_{4_{70}} \cdot \text{HCO}_{3_{17}}}{\text{Ca}_{83} \cdot \text{Na}_{39}} \right)$ близки между собой и относятся

к типу сульфатно-кальциевых вод. К этому же типу вод относятся реликтовые растворы из включений во вторичной явнокристаллической сере $\frac{\text{SO}_{4_{47}} \cdot \text{HCO}_{3_{32}} \cdot \text{Cl}_{12}}{\text{Ca}_{55} \cdot \text{Na}_{26} \cdot \text{Mg}_{15}}$, в то время как растворы из

включений в первичной скрытокристаллической сере относятся к хлоридно-натриевому типу $\left(\frac{\text{Cl}_{75} \cdot \text{HCO}_{3_{14}} \cdot \text{SO}_{4_{10}}}{\text{Na}_{65} \cdot \text{Ca}_{23}} \right)$.

Следует подчеркнуть, что отсутствие в реликтах минералообразующей среды из целестинов и баритов, хлора и натрия опро-

вергают утверждения А. С. Соколова (1959) и Н. П. Юшкина (1968) об образовании этих минералов из глубинных хлоридно-натриевых растворов.

Все это свидетельствует о том, что вторичная сера и комплекс парагенных ей минералов — целестин, барит, вторичный кальцит, кварцин — отлагались в среде сульфатно-кальциевых вод, близких по составу к современным водам сероносного известнякового горизонта и характеризующих обстановку эпигенетического гидрогенного минералообразования в серных месторождениях Предкарпатья. Необходимо помнить, что эти эпигенетические процессы минералообразования не имеют ничего общего с процессами образования первично-осадочных серных руд и лишь метаморфизуют их, затушевывая первичные генетические черты. Этим и порождаются столь разноречивые взгляды на генезис серных месторождений, как это имеет место в настоящее время.

Глава 6

ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ КАРБОНАТНОГО УГЛЕРОДА В РУДАХ И ПОРОДАХ РОЗДОЛЬСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

В последние годы в решении генетических проблем серных месторождений широко применяется изотопный анализ серы и углерода (А. П. Виноградов и др., 1961; Э. М. Галимов, 1965; В. А. Гриненко и др., 1966; Г. П. Мамчур, Е. К. Лазаренко, 1968; Г. П. Мамчур, 1970, Б. В. Мерлич, Н. М. Даценко, 1969; Г. Т. Саксеев, 1970). Полученные нами данные по изотопному составу карбонатного углерода из известняков, глин и гипсоангидритов Роздольского месторождения изложены выше в разделе «Литологическая характеристика пород». В настоящей главе дана сводка наших материалов по изотопии карбонатного углерода и на их основе высказываются некоторые соображения относительно условий образования руд и пород Роздольского серного месторождения.

Проведенные в последнее время исследования изотопного состава карбонатного углерода руд и пород серных месторождений Предкарпатья привели исследователей к следующим выводам относительно генезиса этих месторождений. А. П. Виноградов и др. (1961), получив облегченный по сравнению с морскими образованиями изотопный состав серы ($\frac{S^{32}}{S^{34}}$ от 21,87 до 22,10) и углерода из известняков (δC^{13} от — 3,8 до — 6,7%), пришли к выводу, что и сера, и известняки Предкарпатских серных месторождений — эпигенетические образования, возникшие путем микробиологического восстановления литифицированных гипсо-

ангидритовых толщ. Основываясь на этих же данных изотопного анализа, М. В. Иванов (1964) пришел к другим выводам. По его мнению, сера и вмещающие ее известняки являются парагенными сингенетическими образованиями, возникшими в лагунных условиях в процессе одной и той же реакции микробиологического восстановления сульфатов.

По данным В. А. Гриненко, Г. П. Мамчура и Б. И. Сребродольского (1966), осерненные известняки Роздольского месторождения по изотопному составу углерода (δC^{13} от $-3,1$ до $-6,1\%$) мало отличаются от неосерненных (δC^{13} от $-4,5$ до $-5,9\%$), а вторичный кальцит из известняков практически не показывает смещения изотопного состава углерода сравнительно с последними (δC^{13} от $4,2$ до $5,6\%$). Основываясь на обогащенности углерода сероносных известняков легким изотопом C^{12} , эти авторы предполагают микробиологическое его происхождение, но не пишут об условиях образования. Г. П. Мамчур (1970), утверждая, что сероносными могут быть только те известняки, изотопный состав углерода которых находится в рамках $-3-5,5\%$, не объясняет этой избирательности.

Г. Т. Саксеев (1970), основываясь на статистическом подходе к данным изотопии карбонатного углерода, делит известняки по этому признаку на две группы, различающиеся по генезису и отношению к серообразованию. К первой группе относятся известняки с повышенным содержанием тяжелого изотопа углерода, где δC^{13} находится в пределах от $+0,2$ до $-2,7\%$. По Г. Т. Саксееву, это широко распространенные в Предкарпатье седиментогенные (хемогенные) первичные известняки, не имеющие отношения к серообразованию (так называемые Ратинские известняки).

Во вторую группу включены известняки с облегченным изотопным составом углерода, в которых δC^{13} ограничено рамками от $-3,1$ до $-6,5\%$. По Г. Т. Саксееву, только эти известняки могут быть сероносными, ибо, как он утверждает, и известняки, и сера являются парагенными продуктами метасоматического замещения гипсов и, как вывод, такие известняки узко локализованы пределами серных месторождений.

Таким образом, изучение изотопного состава карбонатного углерода привело исследователей к неодинаковым выводам относительно генезиса известняков и серы месторождений Предкарпатья.

Мы провели определения изотопного состава углерода из карбонатов следующих пород Роздольского месторождения: из подстилающих рудную залежь гипсоангидритов, из осерненных известняков, из бессерных известняков в пределах и за пределами контура месторождения, из прослоев сингенетических глин в известняках и из покрывающих глин и прослоев в них мергеля.

Определения производились по следующей методике. Измельченные до фракции $<0,15$ мм образцы пород прокаливались до

450°C в вакуумной кварцевой печи в течение 30 мин и затем обрабатывались в вакуумной системе безводной, подогретой до 50°C фосфорной кислотой. Выделившийся углекислый газ очищался от паров воды перегонкой на ловушках, охлаждаемых сухим льдом с ацетином и жидким азотом, и затем подавался в заводскую систему напуска масс-спектрометра МИ-1305. Измерение изотопных отношений $\frac{C^{12}}{C^{13}}$ стандарта и образца проводилось

двухлучевым методом с использованием схемы компенсации. Воспроизводимость результатов измерений не выходит за пределы $\pm 0,2\%$. Результаты анализов пересчитаны к стандарту

РДВ ($\delta C^{13} = 0,0$; $\frac{C^{12}}{C^{13}} = 88,99$). Определения произведены в про-

блемной лаборатории геологического факультета Львовского университета старшим инженером Г. П. Мамчуром.

Результаты произведенных нами определений изотопного состава карбонатного углерода в рудах и породах Роздольского месторождения с показанием содержания карбоната кальция в них приведены в табл. 64.

Как показывает табл. 64, содержание $CaCO_3$ в рудах и породах, подвергшихся определению δC^{13} , колеблется в широких пределах (от 3,1 до 96%), и не заметно существенного влияния содержания карбоната на изотопный состав углерода в различных рудах и породах.

Весьма интересна тенденция к обогащению углерода тяжелым изотопом вверх по разрезу, начиная от осерненных известняков и кончая покрывающими глинами, что отчетливо прослеживается в табл. 64. Так, в известковистых породах изменение значений δC^{13} вверх по разрезу выражается следующими цифрами: среднее значение δC^{13} (нижней части разреза) в осерненных известняках $-5,0\%$, выше в покрывающих бессерных известняках $-4,3\%$, еще выше в мергелях из покрывающей глинистой толщи $-2,4\%$. В глинистых породах наблюдается следующая картина: в глинах из осерненных известняков значение δC^{13} равно $-3,5\%$, в залегающих выше глинах из неосерненных покрывающих известняков $-2,9$ и в верхних покрывающих глинах $-0,7\%$.

Наличие вертикальной зональности приводит к предположению о зависимости изотопного состава карбонатного углерода от фациальных особенностей осадконакопления, которые выражаются прежде всего в количественных соотношениях биогенного и хемогенного карбонатов. С первым карбонатом связан углерод, обогащенный легким изотопом (C^{12}), и со вторым — углерод, обогащенный тяжелым изотопом (C^{13}). Следует напомнить, что наиболее тяжелым изотопным составом углерода отличаются хемогенные морские известняки, для которых соотношение $\frac{C^{12}}{C^{13}}$

Изотопный состав карбонатного углерода в породах
и рудах Роздольского месторождения

Наименование пород	Число определений	δ C ¹³ , ‰			Содержание CaCO ₃
		минимальное	максимальное	среднее	
Покрывающие глины	13	-0,3	-1,3	-0,7	40,6
Прослой мергелей в покрывающих глинах	4	-2,1	-2,5	-2,4	48,9
Прослой глин в покрывающих неосерненных известняках	6	-1,5	-4,5	-2,9	41,9
Прослой осерненных глин в рудной залежи	5	-2,8	-4,9	-3,5	44,7
Неосерненные известняки, покрывающие рудную залежь	23	-1,1	-5,4	-4,3	94,7
Неосерненные известняки внутри рудной залежи	4	-3,1	-5,1	-4,4	95,5
Неосерненные известняки на выклинивании известнякового горизонта близ рудного контура	9	-1,8	-3,4	-2,9	94,7
Мощные неосерненные известняки за контуром рудной залежи	14	-4,2	-5,3	-4,9	94,8
Среднее по неосерненным известнякам	50	-1,1	-5,4	-4,2	94,9
Афанитовые известняки из покрывающей известняковой толщи	7	-0,8	-1,9	-1,3	94,0
Афанитовые известняки за рудным контуром	6	-0,9	-1,7	-1,4	92,2
Среднее по афанитовым известнякам	13	-0,8	-1,9	-1,4	93,1
Первичные серные руды (с преобладанием первичной скрытокристаллической серы)	9	-4,4	-5,3	-4,8	68,4
Сложные серные руды (перемежаемость первичных и вторичных руд)	12	-3,1	-5,5	-5,2	67,2
Среднее по известняковым серным рудам	21	-3,1	-5,5	-5,0	67,7
Вторичный кальцит из осерненных и неосерненных известняков	6	-4,4	-5,5	-5,1	96,0
Гипсы	30	-0,8	-4,8	-1,8	3,1
Перемежаемость гипсов и ангидритов (гипсоангидриты)	8	-1,9	-4,9	-3,8	5,3
Среднее по гипсоангидритовой толще	38	-0,8	-4,9	-2,2	3,5

находится в пределах 88,3—89,5 и соответственно границы значений δC^{13} от +0,8 до -0,7% (H.Craig, 1953).

Рассматривая вертикальную зональность как следствие фациальных условий осадконакопления, есть основание предположить, что крайнее нижнее звено этого зонального ряда — осерненные известняки, в которых δC^{13} тяготеет к -5,0%, являются биогенными образованиями, а крайнее верхнее звено — покрывающие глины, где δC^{13} приближается к -0,7%, относятся к хемогенным образованиям. Карбонаты других пород, занимающие по значениям δC^{13} промежуточное положение, по-видимому, являются смесью биогенных и хемогенных карбонатов, но этот вопрос достаточно не изучен.

Как видно из табл. 64, по нашим данным, в Роздольском месторождении прослеживается большой диапазон колебаний изотопного состава углерода из известняков, в особенности неосерненных (δC^{13} от -1,1 до -5,5%). Существенных различий в изотопном составе углерода осерненных и бессерных (обычных, не афанитовых) известняков, а также и вторичных кальцитов не наблюдается, если не считать большей дисперсии δC^{13} в бессерных известняках. И осерненные, и бессерные известняки существенно обогащены легким изотопом углерода (на 4—5%) сравнительно с типичными морскими известняками. Поиски объяснений этого явления привели некоторых исследователей к мысли о метасоматическом образовании известняка и парагенной ему серы за счет микробиологического восстановления уже сформированной гипсоангидритовой толщи. Как известно, при этом процессе происходит фракционирование изотопов углерода с обогащением новообразованного известняка легким изотопом C^{12} .

Наши данные не согласуются с этой гипотезой и не подтверждают разделение некоторыми исследователями (Г. П. Мамчур, 1970, Г. Т. Саксеев, 1970) известняков Предкарпатья по изотопному составу углерода на две генетические группы: 1. Бессерные хемогенные (ратинские) известняки с δC^{13} от +0,2 до -2,7%, регионально распространенные, занимающие верхнюю часть сульфатно-карбонатного разреза и не связанные с серой. 2. Осерненные метасоматические по гипсу известняки с δC^{13} от -3,1 до -6,5%, парагенные сере и узко локализованные пределами серных месторождений. Разделению известняков на эти две генетические группы противоречат следующие данные:

1. Осерненные известняки действительно имеют облегченный изотопный состав углерода (δC^{13} до -5,5%, среднее -5,0, табл. 64), но такой же состав углерода имеет большая часть бессерных известняков как в контурах серных месторождений, так и за контурами (из 50 определений только 8 показали значение δC^{13} до -3,1%) и, следовательно, они не отличимы по изотопному составу углерода от осерненных известняков (табл. 64).

2. Осерненные и бессерные известняки, образуя единый горизонт, переходят один в другой по простиранию и перемежаются друг с другом в разрезе, что свидетельствует о близких условиях их образования, а отнюдь не о столь различных условиях, как метасоматические и седиментационные.

3. В мощных (до 22 м) неосерненных известняках, вскрытых скважинами № 13—16 далеко (до 4 км) за южным контуром месторождения (рис. 42), изотопный состав углерода по всему разрезу аналогичен составу углерода известняков из рудной залежи (табл. 64, 65). Примечательно, что даже в самых верхних пачках этих известняков не отмечается обогащение тяжелым изотопом углерода (табл. 65) и, следовательно, нельзя утверждать, что верхняя часть известнякового горизонта повсеместно представлена особой генетической разностью, отличающейся повышенным содержанием δC^{13} .

4. Пределы значений δC^{13} (от +0,2 до -2,7%), принятые Г. Т. Саксеевым (1970) для выделения бессерных морских известняков, далеки от значений, установленных для морских хемогенных карбонатов (δC^{13} от +0,8 до -0,7%), и поэтому бессерные известняки с такими значениями δC^{13} не могут быть отнесены к морским седиментационным образованиям, и нужно искать иное, чем у Г. Т. Саксеева, объяснение их происхождения.

5. Как нам представляется, большой разброс значения δC^{13} в неосерненных известняках является следствием смещения в разных соотношениях хемогенного и биогенного карбонатов кальция в процессе формирования известняковых пластов. Именно поэтому в любом пласте неосерненных известняков дисперсия значений δC^{13} перекрывает принятые Г. Т. Саксеевым (1970) классификационные границы, установленные не по реальным известняковым телам, а по выборкам значений δC^{13} , взятым из разных тел.

Возвращаясь к тезису о связи изотопного состава углерода с фациальными особенностями осадконакопления, следует обратить внимание на описанные в IV разделе афанитовые известняки, отличающиеся высоким содержанием тяжелого изотопа углерода. В границах месторождения афанитовые известняки залегают в виде пропластков мощностью 0,5—1,0 м в толще покрывающих рудную залежь бессерных известняков. За пределами месторождения афанитовые известняки слагают маломощные (от 0,2 до 2—3 м) линзообразные тела, залегающие непосредственно на гипсах и расположенные на значительном расстоянии от рудной залежи (рис. 42). Данные об изотопном составе углерода афанитовых известняков приведены в табл. 64, 65, а также на схеме расположения скважин, по которым произведены определения δC^{13} (рис. 42).

Как показывают табл. 64, 65, афанитовые известняки по содержанию тяжелого изотопа углерода приближаются к морским

Изотопный состав углерода в неосерненных законтурных известняках

№ скважины	Характеристика пород	Расстояние от рудного контура, м	Мощность пласта известняка, м	Расстояние отбора образца от кровли пласта, м	$\delta^{13}C$, ‰
1	Маломощные неосерненные известняки на выклинивании известняково-го горизонта близ рудной залежи				
		20	0,4		-2,2
2	„	30	0,5		-3,4
3	„	40	0,3		-1,8
4	„	22	0,6		-3,1
5	„	40	0,2		-2,9
6	„	60	0,3		-3,4
7	„	35	0,5		-3,1
8	„	40	0,4		-2,9
9	„	30	0,4		-3,3
	Среднее по маломощным законтурным известнякам				-2,9
10	Афанитовые неосерненные известняки за рудным контуром	6200	0,3	0,10	-1,6
	„		0,3	0,25	-1,6
11	„	6500	0,4	У кровли	-1,4
	„		0,4	Середина пласта	-0,9
12	„	5000	0,4	У почвы	-1,3
	„		0,20	Середина пласта	-1,7
	Среднее по афанитовым известнякам				-1,5
13	Маломощные неосерненные известняки за рудным контуром	800	1,7	У кровли	-5,1
	„	„	1,7	„	-5,1
14	„	850	13,5	У почвы	-4,9
	„	„	„	0,3	-4,7
	„	„	„	0,5	-5,2
	„	„	„	2,0	-5,0
	„	„	„	4,5	-4,7
	„	„	„	8,0	-4,8
	Мощные неосерненные известняки за рудным контуром	850	„	13,0	-5,2
15	„	750	22,6	0,3	-4,8
	„	„	„	0,5	-4,7
	„	„	„	22,4	-4,2
16	„	4000	14,3	0,7	-4,9
	„	„	„	7,0	-5,3
	Среднее по мощным законтурным известнякам				-4,9

хемогенным известнякам и карбонатам из покрывающих (ковских) глин, которые, бесспорно, относятся к морским седиментогенным образованиям. Последнее обстоятельство может свидетельствовать о близких условиях образования покрыва-

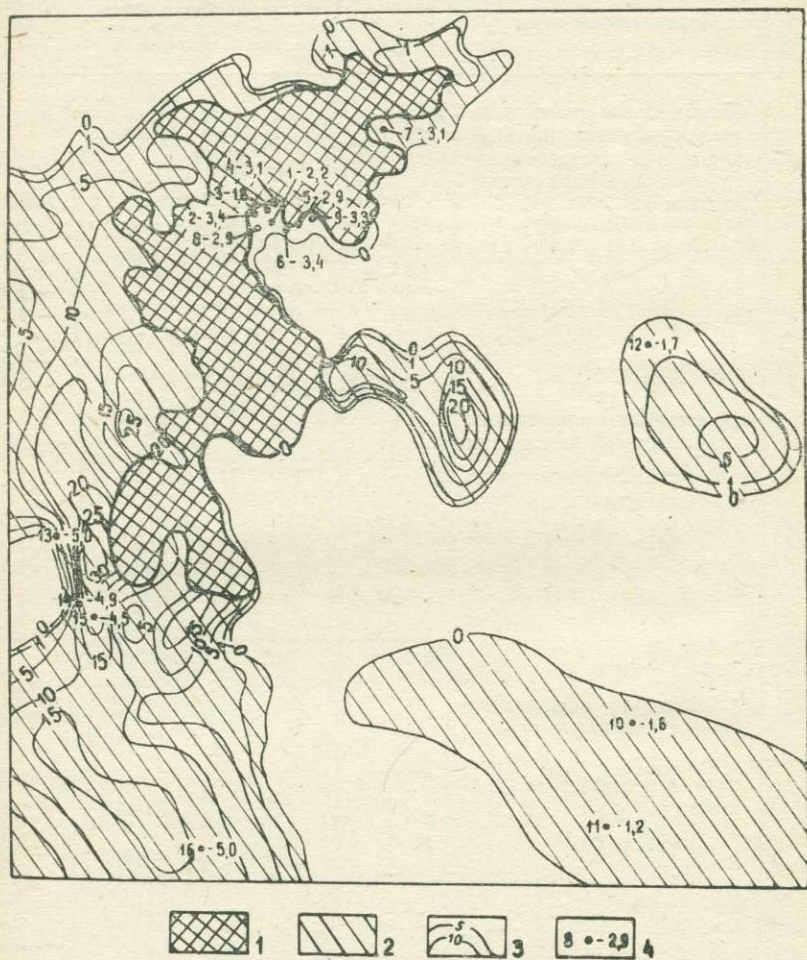


Рис. 42. Схема расположения скважин, по которым отобраны пробы за-
контурного известняка для определения δC^{13} :

1 — рудная залежь (осерненный известняк); 2 — неосерненный известняк; 3 — изолинии мощностей известняка; 4 — скважина, ее номер и средние значения δC^{13} , %.

ющих глин и афанитовых известняков. Нужно полагать, что и первые, и вторые возникли в условиях лагунной седиментации, причем карбонат кальция этих пород в основном относится к хемогенным образованиям.

Примечательно, что намечается закономерная приуроченность известняков, обогащенных тяжелым изотопом углерода, к

прибрежным частям лагун и к мелким заливам и впадинам предковосовского бассейна (рис. 1). В частности, это подтверждается и тем, что, как показали скважины 1—9 (рис. 42), на выклинивании известнякового горизонта, то есть на краю лагуны, с понижением мощности неосерненных известняков резко повышается содержание δC^{13} сравнительно с покрывающими и мощными законтурными неосерненными известняками (на 1,5—2,0%, табл. 64, 65). Вероятно, в мелководной среде развивались своеобразные условия карбонатного осадконакопления, отличные от условий в глубоководных частях лагун. По-видимому, определенное влияние оказывала также повышенная аэрация мелководных бассейнов, что исключало сероводородное заражение. Возможно, поэтому в маломощных известняках, как правило, отсутствует сера, что установлено И. И. Алексенко (1967) для всех серных месторождений Предкарпатья.

Изотопный состав углерода заведомо седиментагенных известняков, образовавшихся именно в условиях тортонских лагун Предкарпатья, не известен. Основываясь на близости изотопного состава углерода афанитовых известняков и эталонных морских известняков, можно предположить, что изотопные отношения углерода афанитовых известняков и являются типичными для осадочных морских образований Предкарпатья. Это предположение может быть подкреплено близостью изотопии углерода из афанитовых известняков и из карбонатов покрывающих глин, морское седиментационное происхождение которых не вызывает сомнений.

Весьма интересны соотношения значений δC^{13} и содержания $CaCO_3$ в глинах Роздольского месторождения. По изотопному составу карбонатного углерода глины отчетливо подразделяются на две группы (табл. 66):

1. Пропластки глин в осерненных и бессерных известняках. Карбонаты этих глин обогащены легким изотопом углерода, здесь среднее значение δC^{13} равно $-3,1\%$.

2. Покрывающие (ратинские) глины, карбонат которых настолько обогащен тяжелым изотопом углерода, что может быть отнесен к морским хемогенным образованиям. В этих глинах среднее значение δC^{13} равно $-0,7\%$.

Содержание тяжелого изотопа карбонатного углерода в глинах из прослоев выше, чем в осерненных известняках, которые можно отнести к биогенным образованиям, но значительно ниже, чем в карбонатах покрывающих глин, в основном относящихся к морским хемогенным образованиям. Таким образом, по изотопному составу карбонатного углерода глины из прослоев занимают промежуточное положение, что можно объяснить смесью в них хемогенного и биогенного карбонатов. Подтверждением этого является прямая и тесная связь между содержаниями $CaCO_3$ и легкого изотопа углерода, то есть с повышением в глинах содержания карбоната кальция повышается и содержание

Соотношение значений δC^{13} и содержаний серы и кальцита в глинах Роздольского месторождения

№ проб	Характеристика пород	Мощность, м	δC^{13} , %	Содержание, %		$\frac{CaCO_3}{\delta C^{13}}$
				S	CaCO ₃	
62	Прослои глин в осерненном известняке	0,10	-4,9	4,7	52,0	10,6
60	"	0,25	-3,5	7,3	72,2	20,6
111	"	0,20	-3,4	6,61	31,75	9,3
107	"	0,30	-2,8	4,53	31,47	11,2
110	"	0,35	-3,1	2,82	36,0	11,6
	Среднее		-3,5	4,5	44,7	12,7
57	Прослои глин в покрывающем неосерненном известняке	0,10	-4,4	0,28	53,3	12,1
52	"	0,10	-1,7	0,27	38,0	22,3
114	"	0,04	-1,5	0,29	23,8	15,8
101	"	0,10	-3,8	0,23	59,5	15,6
58	"	0,20	-1,8	0,15	24,3	13,5
104	"	0,15	-4,5	0,23	52,8	11,7
	Среднее		-2,9	0,20	41,9	14,4
	Среднее по прослоям глин в осерненных и бессерных известняках		-3,1		43,2	13,2
	Покрывающая глинистая толща					
83	Глины из покрывающей толщи	0,9	-0,3	0,20	46,4	154,6
305	"	1,5	-0,8		30,8	38,5
308	"	0,55	-0,9		42,0	46,6
117	"	0,20	-0,9	0,31	31,25	34,7
310	"	0,60	-1,0		42,2	42,2
118	"	0,50	-0,5	0,23	47,23	94,5
312	"	2,0	-0,7		32,1	45,8
313	"	0,1	-1,3		56,3	43,3
314	"	0,2	-0,7		47,2	67,4
315	"	1,8	-0,5		48,8	97,6
316	"	0,3	-0,5		40,3	80,6
317	"	0,5	-0,5		41,2	82,4
319	"	0,15	-1,0		21,5	21,5
320	"	1,2	-0,5		40,9	81,8
	Среднее по глинам		-0,7		40,6	57,9
307	Мергель из покрывающей толщи	0,15	-2,1	0,22	48,2	23,0
311	"	0,10	-2,4		50,9	21,2
94	"	0,15	-2,5	0,23	54,2	21,7
318	"	0,15	-2,5		42,4	16,8
	Среднее по мергелям		-2,4		48,9	20,4

C^{12} (коэффициент корреляции r равен $+0,7$, критическое значение r при 5% уровне значимости равно $0,6$). Это явление возможно лишь в том случае, если постоянный карбонатный фон в глинах составляет морской хомогенный карбонат кальция, к которому примешан в переменных количествах биогенный карбонат, отличающийся, как известно, тем, что он обогащен легким изотопом углерода.

Последнее положение может быть подтверждено более тяжелым изотопным составом карбонатного углерода в прослоях глин, чем во вмещающих их известняках, что доказывается средними показателями (средние значения δC^{13} в глинах $-2,9$ и $-3,5\%$, в известняках $-4,2$ и $-5,0\%$, табл. 64), а также специальным опробованием прослоев глин и содержащих их известняков непосредственно из почвы и кровли этих прослоев (табл. 67).

Таблица 67

Изотопный состав углерода из прослоев глин и из вмещающих их известняков

Порода	№ проб	Расстояние от кровли известняка, м	δC^{13} , %		
			в прослоях глин	в известняке из почвы прослоя	в известняке из кровли прослоя
Прослой глин в неосерненном известняке	114	9	-1,5	-3,9	-4,8
	115				
	116				
То же	101	10,6	-3,8	-5,4	-4,7
	102				
	103				
Прослой глин в осерненном известняке	111	18	-3,4	-4,6	-3,8
	112				
	113				
	107	19	-2,8	-4,6	-5,5
	108				
	109				

Доводом в пользу непостоянства примеси биогенного карбоната в глинах из прослоев может служить также и значительная изменчивость содержания в них общего карбоната (коэффициент вариации равен 36% , против 22% в покрывающих глинах).

Иная картина наблюдается в покрывающих (ратинских) глинах. Здесь коррелятивная связь между содержанием карбоната кальция и изотопным составом карбонатного углерода отсутствует (коэффициент корреляции r между содержаниями $CaCO_3$ и C^{12} равен $-0,19$, критическое значение r при пятипроцентном уровне значимости равно $0,53$, при однопроцентном уровне зна-

чимости $-0,66\%$). Эту особенность можно объяснить присутствием в покрывающих глинах только хемогенного карбоната, что доказывается высоким содержанием тяжелого изотопа углерода, отвечающего морским хемогенным образованиям (δC^{13} равно $-0,7\%$, табл. 64) и стабильностью его значений в разных пробах (коэффициент вариации всего $0,3\%$). Колебания содержаний карбоната кальция в покрывающих глинах, обусловленные переменным количеством поступившего в осадок терригенного глинистого материала и хемогенного карбонатного материала, естественно, не могли отразиться на изотопном составе углерода. Именно поэтому здесь дисперсия δC^{13} ничтожно мала, содержание тяжелого изотопа углерода стабильно и нет коррелятивной связи между содержанием карбоната и изотопным составом углерода.

Таким образом, устанавливаются принципиальные различия в формировании изотопного состава карбонатного углерода в глинах из пропластков в известняках и в покрывающих глинах.

Эти различия подчеркиваются значениями соотношений $\frac{CaCO_3}{\delta C^{13}}$;

для глин из пропластков среднее значение равно 13, для покрывающих глин — 58 (табл. 66).

Если принять, что содержание C^{12} прямо пропорционально содержанию биогенного карбоната кальция, и считать нормативные для хемогенных карбонатов δC^{13} из покрывающих глин (равное $-0,7\%$) и для биогенных карбонатов δC^{13} из осерненных известняков (равное $-5,0\%$), то нетрудно рассчитать количественные соотношения хемогенного и биогенного карбонатов в общем объеме карбонатов в породе. Формулы для расчета следующие:

$$Q = \frac{100(C_3 - C_1)}{C_1 - C_2}; \quad (I) \quad Q_1 + Q_2 = Q_3 = 100; \quad (II)$$

$$q = q_3 = \frac{C_3 - C_2}{C_1 - C_2}; \quad (III) \quad q_3 = q_1 + q_2, \quad (IV)$$

где C_1 — нормативное значение δC^{13} в хемогенных карбонатах, равное $-0,7\%$.

C_2 — нормативное значение δC^{13} в биогенных карбонатах, равное $-5,0\%$.

C_3 — среднее значение δC^{13} в породе.

Q_1 — количество хемогенного карбоната в породе, выраженное в относительных процентах.

Q_2 — количество биогенного карбоната в породе, выраженное в относительных процентах.

Q_3 — общее количество карбоната в породе, выраженное в процентах и равное 100.

q_1 — содержание хемогенного карбоната в породе, выраженное в абсолютных процентах.

q_2 — содержание биогенного карбоната в породе, выраженное в абсолютных процентах.

q_3 — общее содержание карбоната в породе, выраженное в абсолютных процентах.

Расчеты по этим формулам показали, что в глинах из прослоев в бессерных известняках содержится 49% хемогенного и 51% биогенного карбонатов (в абсолютном исчислении — 20,5% и 21,4%, общее 41,9%, табл. 64) и из прослоев в осерненных известняках — 35% хемогенного и 65% биогенного карбонатов (в абсолютном исчислении 15,6% и 29,1%, общее 44,7%, табл. 64).

Материалы об изотопном составе углерода из карбоната кальция, рассеянного в гипсоангидритовой толще, приведены в табл. 68.

Прежде всего привлекает внимание обогащенность карбонатного углерода из гипсоангидритовой толщи тяжелым изотопом по сравнению с углеродом из известняков. Эта особенность резко всего проявлена в гипсах, где основная масса определений дает значение δC^{13} от $-0,8$ до $-2,0\%$ и лишь в семи пробах из тридцати — от $-2,3$ до $-4,8\%$. Среднее значение δC^{13} в гипсах равно $-1,8\%$, что отвечает изотопному составу углерода из афанитовых известняков (табл. 64).

Расчеты показывают отсутствие сколько-нибудь тесной корреляционной зависимости изотопного состава углерода от содержания карбоната кальция в гипсах (коэффициент корреляции равен $-0,4$, критическое значение при пятипроцентном доверительном интервале равно $0,41$, при однопроцентном интервале $-0,52$). Не доказывается коррелятивная связь и между значениями δC^{13} и содержанием серы (коэффициент корреляции равен $+0,28$, критическое значение при пятипроцентном доверительном интервале равно $0,37$, при однопроцентном интервале $-0,48$).

Все это приводит к мысли, что основная часть карбоната кальция в гипсах относится к хемогенным образованиям, изотопный состав углерода в которых устойчив, чем и объясняется отсутствие зависимости его изотопии от содержания карбонатов и узкий диапазон колебаний δC^{13} . Небольшое число больших отклонений от среднего значения δC^{13} можно объяснить либо сингенетичной примесью биогенного карбоната, либо изотопным преобразованием углерода в процессе диагенеза и, возможно, катагенеза. Расчет по формуле (I) показывает, что в гипсах содержится 75% хемогенного и 25% биогенного карбоната (при допущении нормативного значения δC^{13} для хемогенного карбоната $-0,7\%$ и для биогенного карбоната $-5,0\%$).

Небольшое число определений δC^{13} в средних пробах по переменяемости гипсов и ангидритов (55% гипсов и 45% ангидритов), к сожалению, не может дать представления об изотопном составе карбонатного углерода из ангидритов (табл. 68).

Изотопный состав углерода из кальцитов в гипсоангидритовой толще Роздольского месторождения

№ скважин	№ проб	Интервал от кровли пласта, м	δC^{13} , ‰	Содержание, %		Мощность, м	
				CaCO ₃	S	гипсов	ангидритов
1	2	3	4	5	6	7	8
Гипсы							
Средняя проба по 13 скважинам	1-г	0-1	-1,9	1,9	0,2	1	0
Средняя проба по 16 скважинам	2-г	0-2	-2,0	0,75	0,12	2	0
Средняя проба по 12 скважинам	3-г	0-3	-1,5	1,78	0,04	3	0
Средняя проба по 4 скважинам	4-г	0-4	-1,9	2,18	0,12	4	0
Средняя проба из 1-г—4-г	5-г	0-4	-1,8	1,60	0,10	4	0
3497	3497-4г	0-1	-2,0	He опр.	0,40	1	0
"	3497-5г	1-4	-4,8	"	1,37	4	0
"	3497-8г	13-14	-3,1	"	0,32	1	0
3708	3708-1	0-1	-0,9	2,4	0,09	1	0
"	3708-2	1-2	-0,9	7,4	0,30	1	0
"	3708-3	2-3	-1,0	2,4	0,39	1	0
"	3708-4	3-5	-2,3	2,5	0,56	2	0
"	3708-5	5-6	-1,1	5,2	0,18	1	0
"	3708-1-7	0-9	-1,0	4,1	0,25	9	0
3693	3693-1	0-1	-1,3	2,8	0,06	1	0
"	3693-2	1-2	-1,1	3,6	0,33	1	0
"	3693-3	2-3	-1,2	3,3	0,31	1	0
3693	3693-4	3-4	-1,2	2,4	0,33	1	0
"	3693-5	4-5	-1,9	3,9	0,19	1	0
"	3693-1-7	0-7	-1,6	2,6	0,23	7	0
3610	3610-4	0-1	-1,8	4,0	0,43	1	0
"	3610-5	1-2	-0,9	4,0	1,61	1	0
"	3610-6	2-3	-1,0	2,0	0,15	1	0
"	3610-7	3-3,4	-0,8	3,5	0,13	1	0
"	3610-2	0,3-4	-0,8	3,0	0,34	4	0
3611	3611-2	0-1	-1,8	6,5	0,12	1	0
Из карьера	360	0-1	-3,1	0,70	0,06	1	0
"	364	0-1	-3,2	He опр.		1	0
"	95	0-1	-3,3	"	0,16	1	0
"	331	0-1	-4,2	"		1	0
Среднее по гипсам			-1,8	3,1	0,30		

1	2	3	4	5	6	7	8
Перемежаемость гипсов и ангидритов (гипсоангидриты)							
3497	3497-6г	4—11	—4,3	He опр.	0,73		
	3497-7г	11—13	—4,2	.	1,33		
3708	3708-1-16	0—20	—1,9	3,4	0,27	11	9
	3708-9-16	10—20	—2,9	2,5	0,3	8	2
3693	3693-8-12	7—12	—3,9	5,3	0,56	2	3
	3693-13-16	12—16	—4,3	8,4	1,15	0	4
	3693-18-21	16—21	—4,9	7,1	2,03	3	2
	2693-1-21	0—21	—3,7	5,3	0,91	12	9
Среднее по гипсоангидритам			—3,8	5,3	0,91		
Среднее по гипсоангидритовой толще			—2,2	3,5	0,42		

Но, судя по восьми определениям, ангидриты отличаются от гипсов более облегченным изотопным составом карбонатного углерода, ибо в гипсоангидритах значение δC^{13} находится в пределах от $-1,9$ до $-4,9\%$, при среднем значении $-3,8\%$. Кроме того, в гипсоангидритах прослеживается прямая коррелятивная связь между содержаниями карбоната кальция и серы, с одной стороны, и содержанием легкого изотопа углерода, с другой (коэффициенты корреляции $+0,84$ и $+0,75$, критические значения $0,81$ и $0,71$ при пятипроцентном доверительном интервале). Все это может рассматриваться как доказательство значительной обогащенности ангидритов биогенным карбонатом кальция, парагенным сере, но этот вопрос требует дальнейших исследований.

Наличие в гипсоангидритовой толще двух генетических разновидностей карбонатов — хемогенного и биогенного — показал для Язовского серного месторождения Р. П. Панькив (1972). По этому автору, хемогенный карбонат не содержит серы, среднее значение δC^{13} в нем равно $-1,3\%$, а биогенный карбонат ассоциирует с серой и имеет среднее значение δC^{13} , равное $-4,2\%$.

В целом карбонатный углерод из гипсоангидритовой толщи отличается от углерода осерненных и бессерных известняков существенной обогащенностью тяжелым изотопом на $2,4\%$ (среднее значение δC^{13} в гипсоангидритах $-2,2\%$, в известняках $-4,6\%$). Если основываться на положениях формулы (I), то в гипсоангидритовой толще содержится 65% хемогенного и 35% биогенного карбоната.

В заключение следует отметить, что остается неясной причина обогащенности осерненных и бессерных известняков легким изотопом углерода, причем это явление прослеживается не только в Роздольском месторождении, но и в других месторождениях Предкарпатского сероносного бассейна, а также характерно для серных месторождений Сицилии и сероносных кепроков США (А. П. Виноградов, 1961).

Как отмечалось выше, для объяснения упомянутого закономерного явления предложена метасоматическая гипотеза, нашедшая в настоящее время широкое распространение. По этой гипотезе, разработанной А. П. Виноградовым и др. (1961), известняк и сера возникли одновременно в результате микробиологического метасоматоза верхней части литифицированной гипсоангидритовой толщи с участием органических веществ нефтяного ряда, поступавших по разрывным нарушениям, что привело к изотопному фракционированию и накоплению в известняках легкого изотопа углерода.

По гипотезе метасоматоза, неизбежен контроль распределения серы разрывными нарушениями и глинистыми экранами, постепенные переходы между серной рудой и гипсами, неправильные, прерывистые рудные залежи с «изъеденными» краями и несогласными контактами, останцы гипсов в серной руде. Как явствует из приведенного в предыдущих главах материала, такие черты не присущи рудным залежам и, следовательно, метасоматическая гипотеза противоречит объективным геологическим данным.

Собственно говоря, для объяснения облегченного, биогенного изотопного состава углерода известняков Роздольского месторождения нет нужды прибегать к эпигенетической гипотезе микробиологического метасоматоза литифицированных гипсов, тем более, что она противоречит геологическим фактам. Значительно проще и доказательнее объясняются изотопные особенности углерода известняков сингенетической гипотезой, выдвинутой М. В. Ивановым (1964), по которой известняк и сера являются парагенными образованиями, возникшими в процессе микробиологической редукции CaSO_4 в донных осадках тортонских лагун. Этот процесс протекал параллельно с осадконакоплением и привел к одновременному образованию серы (за счет выделившегося сероводорода) и биогенного «облегченного» известняка (за счет освободившегося иона кальция и углекислоты, возникшей при микробиологическом окислении органики).

Нетрудно видеть, что эта гипотеза объясняет и необычный для седиментационных морских образований облегченный изотопный состав углерода осерненных известняков, и все описанные выше особенности морфологии, строения и размещения месторождения, присущие осадочным морским образованиям. В отличие от обогащенных тяжелым изотопом углерода афанитовых

известняков без серы, образовавшихся в мелководных частях докосовской лагуны (рис. 1), в которых не было сероводородного заражения, осерненные известняки с облегченным изотопным составом углерода возникли в более глубоких частях лагун с устойчивым сероводородным заражением. Следовательно, и первые, и вторые известняки образовались в морском бассейне, но в разных фациальных условиях.

Однако факт существования бессерных известняков с облегченным изотопным составом углерода в кровле и на флангах рудной залежи чрезвычайно трудно объяснить с позиции одновременного образования известняков и серы биогенным путем, ибо нужно найти причины отсутствия серы в этих известняках. Предположение М. В. Иванова (1964) о хомогенной природе бессерных известняков опровергается облегченным, изотопным составом углерода в них. Предположение о последующем удалении серы из известняка путем окисления не может считаться сколько-нибудь состоятельным ввиду отсутствия в бессерных известняках продуктов окисления, реликтов первичной скрытокристаллической серы и необходимого количества пустот выщелачивания, а также в связи с резкими границами между осерненными и бессерными известняками. Кроме того, как нами установлено (Б. В. Мерлич, Н. М. Даценко, 1965), процессы окисления строго локализируются карстовыми пустотами и трещинами и не проявляются в плотных монолитных известняках, а в рассматриваемом случае предполагается равномерный окислительный вынос серы из всей массы известняков независимо от их проницаемости.

По-видимому, в этом случае единственным объяснением отсутствия серы в «облегченном» биогенном известняке является предположение, что возникший в результате восстановления сульфатов сероводород в определенных условиях не окислялся до серы, а уходил в атмосферу, следствием чего явилось образование бессерных известняков. Но в обстановке эпигенеза удаление сероводорода в условиях слабопроницаемых гипсов и мощных покрывающих глин возможно только по трещинам. Следовательно, морфология и характер локализации бессерных известняков должны контролироваться разрывной тектоникой с неизбежными в этом случае неправильными, штокообразными залежами, несогласно контактирующими с рудными телами, чего в действительности нет. И если уж появилась необходимость аргументировать возникновение бессерных известняков удалением сероводорода, то это значительно проще сделать с позиции осадочного биогенного их образования в лагунных условиях, имея в виду возможные колебания уровня вод, температуры, степени насыщенности их свободным кислородом, степени аэрации и т. д.

Облегченный изотопный состав углерода известняков серных месторождений является одним из главных аргументов в гене-

тических построениях сторонников метасоматического эпигенеза. Но, как показывают приведенные материалы, и эта геохимическая особенность проще и доказательнее объясняется с позиции сингенетического образования известняка и серы биогенным путем в условиях лагунных бассейнов.

Глава 7

СОСТАВ ВОДНЫХ ВЫТЯЖЕК МИНЕРАЛООБРАЗУЮЩИХ РАСТВОРОВ ИЗ ЖИДКИХ ВКЛЮЧЕНИЙ В СЕРЕ И АУТИГЕННЫХ МИНЕРАЛАХ СЕРНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ПРЕДКАРПАТЬЯ

Изучение состава жидких включений в минералах, входящих в состав серных руд, может дать ценный материал для познания условий образования серных месторождений. В связи с этим и учитывая, что подобные работы не проводились на серных месторождениях Предкарпатья, нами проведено изучение состава водных вытяжек из жидких включений в первичной и вторичной сере, в целестине, барите, кварцине и вторичном кальците главным образом Роздольского серного месторождения и в меньшей мере — Подорожененского и Язовского месторождений. Кроме того, для сопоставления нами изучался состав жидкой фазы (инфильтрационная и захороненная седиментационная вода), заключенной в известняках и глинах Роздольского месторождения. Полученные результаты сопоставлены с составом современных пластовых вод из известняков Предкарпатья и глубинных хлоридно-натриевых вод Предкарпатского прогиба.

В состав серных руд Предкарпатья входят следующие минералы (основные): минералы зоны седиментации — первичная сера, пелитоморфный кальцит, глинистые минералы, кварц, полевые шпаты, темноцветные минералы, вулканическое стекло, глауконит, гидроокислы железа; аутигенные минералы — вторичная сера, вторичный кальцит, целестин, барит, кварцин, халцедон и вторичный гипс.

Содержание минеральных примесей в сере Предкарпатья невелико. Так, в Роздольском месторождении первичная сплошная скрытокристаллическая сера содержит 0,13% и явнокристаллическая сера — 0,6% минеральных примесей (табл. 31). Следовательно, нет оснований опасаться существенного влияния на состав водных вытяжек из серы ксеногенных минеральных примесей в ней. Вследствие гидрофобности серы в пробах ее, по видимому, отсутствует пленочная или капиллярная вода. Замечательно, что первичная сера обогащена седиментационными минералами, характерными для вмещающих пород, и чрезвычайно обеднена аутигенными минералами и прежде всего целести-

ном и баритом, а во вторичной сере наблюдается обратная картина.

Прежде всего нами изучался состав реликтовых растворов из включений в первичной и вторичной сере, что весьма важно для познания условий серообразования и решения спорного вопроса о парагенезисах минералов. В сплошной скрытокристаллической сере, состоящей из мельчайших (менее 0,01 мм) кристаллических индивидов, невозможно наблюдать включения, но в кристаллах явнокристаллической серы включения столь хорошо проявлены, что изучение их морфологии и расположения не представляет труда.

В кристаллах явнокристаллической серы встречаются только однофазные жидкие включения, что свидетельствует о низкой температуре сероотложения. В них распространены главным образом первичные включения, вторичные включения встречаются реже и в отличие от первичных обладают чрезвычайно малыми размерами.

Первичные включения жидкости широко распространены в явнокристаллической сере и иногда занимают до 5% объема кристалла, но в некоторых кристаллах встречаются лишь единичные включения. Общий объем включений ориентировочно можно оценить в 1% от объема явнокристаллической серы. Первичные включения развиты как во внутренних, так и во внешних частях кристаллов явнокристаллической серы, их расположение ориентировано согласно граням кристаллов.

Размеры первичных включений в явнокристаллической сере по длинной оси варьируют от 0,01 до 3 мм, наиболее часты размеры 0,5—1,0 мм (рис. 43, 44). По форме первичные включения могут быть разделены на две группы — включения, вытянутые линзообразно и веретенообразно с раздувами и пережимками (рис. 43, 44), и включения сложной конфигурации. Для морфологически сложных включений характерны прямолинейные угловатые, уступчатые контуры (рис. 43, 44, а, г), иногда осложненные дендритовидными ответвлениями (рис. 43, 44, б, в) и криволинейными раздувами и заливами (рис. 43, 44, в). Местами уступчатые сочетания прямолинейных, плоскостных стенок таких включений напоминают сочетания ребер кристаллов (рис. 43, 44, а, г). Как полагает А. И. Захарченко (1955), такие формы включений характерны для каркасного (скелетного) роста кристаллов.

Вторичные включения жидкости в явнокристаллической сере резко отличаются от первичных по морфологии и особенностям локализации. Для них характерна группировка в виде цепочек вдоль трещинок в кристаллах. Обычно эти трещинки и, следовательно, цепочки вторичных включений направлены под некоторым углом к граням кристаллов серы, иногда цепочки изогнуты (рис. 45). Для вторичных включений характерны трубчатые и каплевидные формы; размеры их от 0,025 до 0,001 мм.

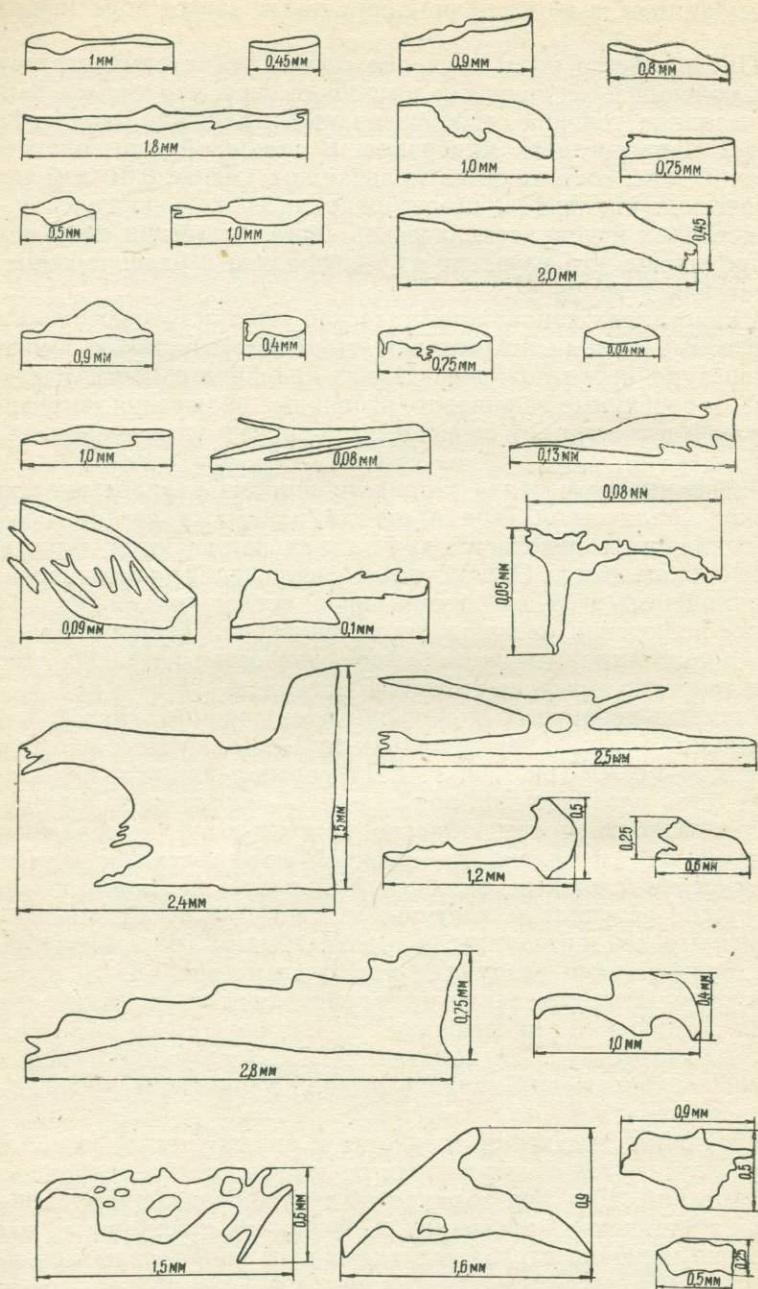


Рис. 43. Морфология однофазных жидких включений в явнокристаллической сере Роздольского месторождения.

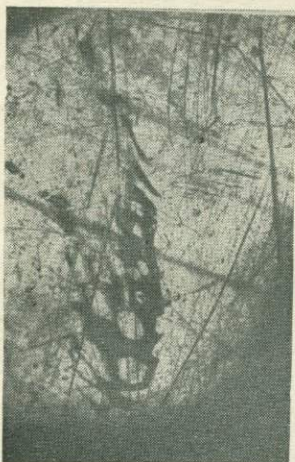
Вторичные включения встречаются редко и составляют незначительную долю объема явнокристаллической серы, и по сравнению с объемом первичных включений объем их ничтожно мал.



а



б



в



г

Рис. 44. Однофазовые жидкие включения (черное) в явнокристаллической сере (светлое) Роздольского месторождения, $\times 19^{1/2}$.

Кроме того, нами изучены жидкие включения в кристаллах аутигенного барита и целестина. В барите включения имеют геометрически правильную форму. В одних случаях это четко ограниченные ромбы, в других — правильно ограниченные трубчатые тела с заостренными концами (рис. 46, 47). Размеры включений от 0,05 до 0,15 мм. На рис. 47 видна закономерная

ориентировка ромбических и трубчатых включений относительно грани 110. В целестине (столбчатом) жидкие включения имеют форму либо коротких трубочек, иногда заостренных, либо форму неправильных гнезд со сложной конфигурацией (рис. 48, 49). Размеры включений от 0,3 до 0,001 мм.

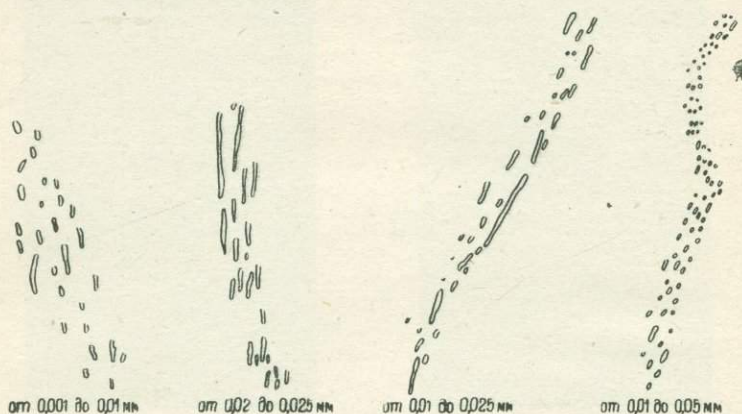


Рис. 45. Морфология и характер расположения вторичных включений в явнокристаллической сере Роздольского месторождения.

Нами изучен состав водных вытяжек жидких включений в 25 пробах серы и аутигенных минералов и состав жидкой фазы (захороненные и инфильтрационные воды) из восьми проб вмещающих пород серных месторождений Предкарпатья. Изучение

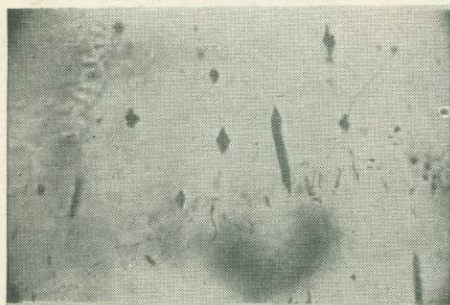
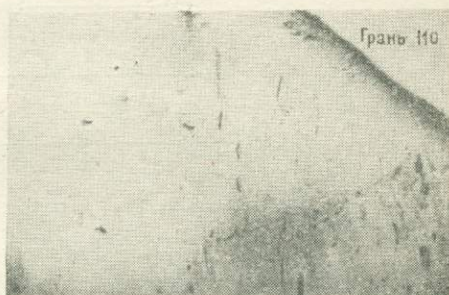


Рис. 46. Морфология однофазовых жидких включений в кристаллах барита из Роздольского месторождения, $\times 111$.

проведено путем микрохимических анализов водных вытяжек, приготовление которых велось следующим образом. Минералы дробились до 3—5 мм, а затем под биноклем отбиралась чистая мономинеральная проба, которая промывалась бидистиллятом до отрицательной реакции на хлор, сульфат-ион и другие. Затем эта проба истиралась в фарфоровой ступке до 0,007—0,001 мм, то есть до такого состояния, когда большая часть включений оказывается вскрытой. Для приготовления одной вы-

тяжки отбиралось 100 г перетертого минерала, который заливался 200 мл бидистиллята и затем перемешивался на электромешалке в течение 30 минут. После этого проба подогревалась до 60°C в течение тридцати—сорока минут и затем фильтровалась через воронку Бюхнера с помощью насоса Комовского. Полу-

Рис. 47. Однофазовые жидкие включения в кристалле барита из Роздольского месторождения, $\times 19,5$.



ченная таким образом водная вытяжка доводится разбавлением бидистиллятом до 250 мл и после определения ее pH подвергается микрохимическому анализу. Для каждой пробы проведены контрольные параллельные анализы.



Рис. 48. Морфология однофазовых жидких включений в столбчатых кристаллах целестина из Роздольского месторождения, $\times 22,5$.

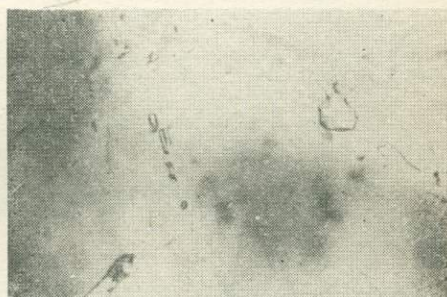


Рис. 49. Однофазовые жидкие включения в столбчатых кристаллах целестина из Роздольского месторождения, $\times 18$.

Чувствительность микрохимического анализа для различных компонентов следующая (мг/мл): Fe^{++} — 0,001; Ca^{++} — 0,02; Mg^{++} — 0,001; Na^+ — 0,0004; K^+ — 0,0004; Li^+ — 0,0002; SiO_2 — 0,01; SO_4' — 0,006; Cl' — 0,001; F' — 0,001; HCO_3' — 0,002; CO_3' — 0,002.

Вытяжки жидкой фазы из известняков приготовлены аналогичным способом, но с предварительным просушиванием. Вытяжки жидкой фазы из глин получены отжатием гидравлическим прессом под давлением 90 атм, что соответствует нагруз-

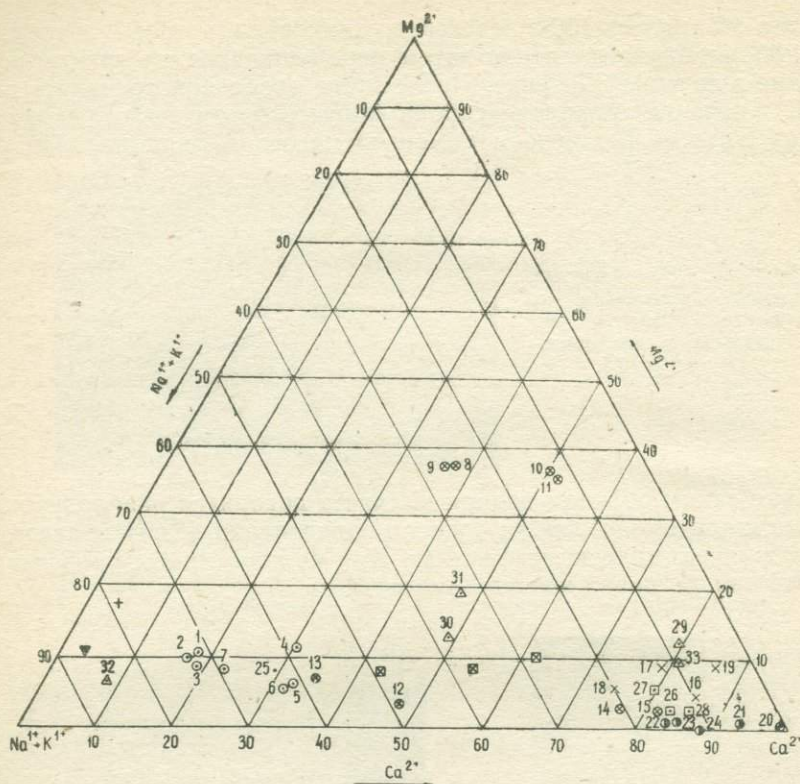
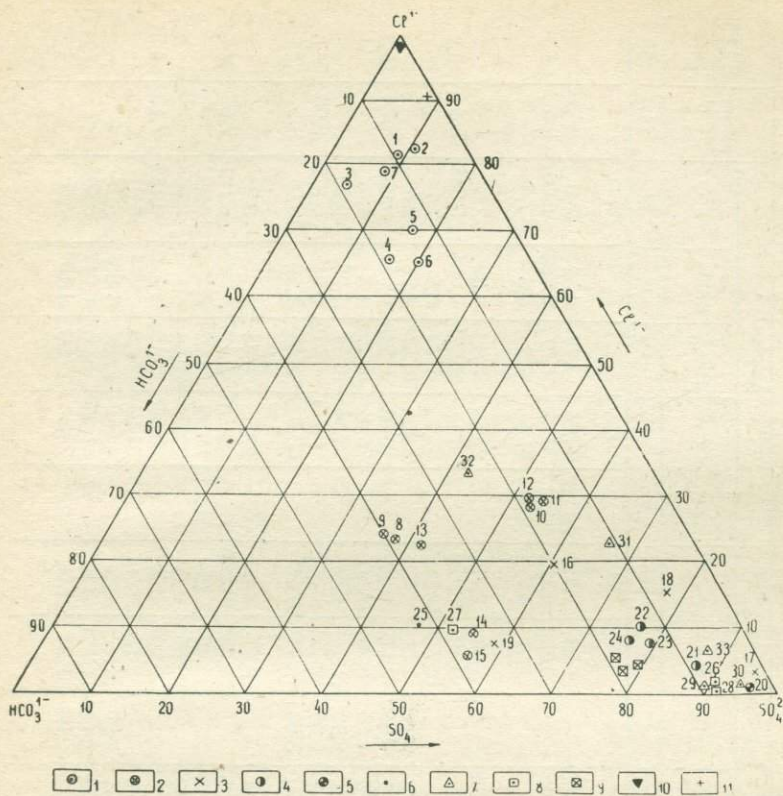


Рис. 50. Диаграмма соотношений анионов и катионов в составе известняков Роздольского

1 — первичная скрытокристаллическая сера; 2 — вторичная явнокристаллическая; 7 — глины; 8 — известняки; 9 — современные воды продуктивных из-
 Номера на диаграмме соответствуют морские

ке около 4000 кг на 1 см². Начальный вес пробы глины 200—250 г. Количество отжатой жидкой фазы в разных пробах колеблется от 7 до 22 см³.

Материалы о результатах микрохимических анализов водных вытяжек в мг, мг-экв и %-экв приведены в табл. 69. Эти же данные нанесены на диаграмму (рис. 50), показывающую закономерности количественных соотношений и степень дисперсии анионов и катионов во всех пробах различных минералов. В табл. 70 показаны средние значения результатов анализов по каждому минералу для месторождений и в целом для Предкарпатского сероносного бассейна, выраженных только в %-экв. Здесь же приведены для сопоставления литературные данные о составе глубинных вод Предкарпатского прогиба, вод современных морей и современных вод продуктивного известнякового горизонта серных месторождений Предкарпаття.



водных вытяжек из самородной серы, вторичных минералов, глин, месторождения:

чешская сера; 3 — вторичный кальцит; 4 — целестин; 5 — барит; 6 — кварцевистяков; 10 — глубинные воды Предкарпатского прогиба; 11 — современные воды. номерам анализов в табл. 69.

По особенностям состава вытяжек реликтовых растворов изученные минералы Предкарпатских серных месторождений четко делятся на две группы: минералы, реликтовые растворы которых относятся к типу хлоридно-натриевых вод, и минералы с сульфатно-кальциевым составом этих растворов. Представителем первой группы является первичная сплошная скрытокристаллическая сера, реликтовые растворы в которой отличаются устойчивым и хорошо выраженным хлоридно-натриевым составом с небольшой примесью гидрокарбонатного иона и кальция (табл. 70). Средний состав растворов из включений в первичной сере Предкарпатских месторождений характеризуется форму-

лой $\frac{\text{Cl}_{75} \cdot \text{HCO}_{3,14} \cdot \text{SO}_{4,10}}{\text{Na}_{65} \cdot \text{Ca}_{23}}$, значение рН растворов вытяжек в среднем — 6,6.

Результаты анализов водных вытяжек из серы, аутигенных минералов и вмещающих пород Роздольского, Подороженнского и Язовского месторождений

№ проб	Характеристика проб	Форма пересчета	Катионы					Анионы					рН вытяжки	рН би-дистиллята
			Na'	K'	Li'	Mg''	Ca''	F'	Cl'	HCO ₃ '	HSiO ₃ '	SO ₄		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
1	Первичная сплошная скрытокристаллическая сера (Роздольское месторождение)	мг	12,95	0,605	—	1,09	2,7	0,125	23,85	4,78	0,32	3,0	6,6	6,3
		мг-экв	0,562	0,02		0,089	0,135	0,01	0,672	0,077	0,004	0,062		
		%-экв	69,7	2,5		11,1	16,7	1,2	81,5	9,3	0,5	7,5		
2	"	мг	12,97	0,609		1,08	2,73		23,85	4,8	0,32	2,8	6,6	5,7
		мг-экв	0,564	0,02		0,087	0,136		0,672	0,079	0,004	0,058		
		%-экв	69,9	2,5		10,7	16,9		82,7	9,7	0,5	7,1		
3	"	мг	18,8	1,72	0,125	1,34	4,01		35,0	14,87	1,28	2,5	5,75	5,3
		мг-экв	0,818	0,044	0,018	0,110	0,20		0,987	0,243	0,017	0,052		
		%-экв	68,7	3,70	1,50	9,0	16,80		76,0	18,7	1,3	4,0		
4	Первичная сплошная скрытокристаллическая сера (Подороженнского месторождение)	мг	14,5	0,91	0,45	1,47	6,51		26,43	12,94	1,28	8,25	6,96	5,3
		мг-экв	0,631	0,021	0,065	0,121	0,325		0,745	0,212	0,017	0,172		
		%-экв	54,3	1,80	5,60	10,40	27,90		65,0	18,50	1,50	15,0		
5	"	мг	12,23	1,44		0,61	6,0		27,5	9,64		8,23	7,02	4,51
		мг-экв	0,531	0,036		0,05	0,299		0,776	0,157		0,171		
		%-экв	57,97	3,93		5,46	32,64		70,29	14,22		15,49		
6	"	мг	12,13	1,33		0,65	5,60		22,50	9,80		8,75	7,10	4,51
		мг-экв	0,526	0,034		0,055	0,279		0,635	0,161		0,182		
		%-экв	58,84	3,80		6,15	31,21		64,93	16,46		18,61		
7	Первичная сплошная скрытокристаллическая сера (Язовское месторождение)	мг	23,7	0,91	0,32	1,47	6,51		44,80	12,67	1,28	5,75	7,2	5,3
		мг-экв	1,031	0,021	0,046	0,121	0,325		1,264	0,207	0,017	0,120		
		%-экв	66,80	1,42	2,90	7,84	21,04		78,5	12,90	1,10	7,50		
8	Вторичная явнокристаллическая сера (Роздольское месторождение)	мг	1,025	0,25		0,98	1,5	Сл.	2,3	6,74	0,32	5,0	7,8	6,3
		мг-экв	0,043	0,010		0,078	0,075		0,065	0,110	0,004	0,104		
		%-экв	20,9	4,9		37,8	36,4		23,0	38,9	1,4	36,7		
9	"	мг	1,029	0,28		0,98	1,52		2,3	6,72	0,32	4,7	7,3	5,7
		мг-экв	0,044	0,01		0,078	0,076		0,065	0,110	0,004	0,098		
		%-экв	21,2	4,8		37,5	36,5		23,5	39,7	1,4	35,4		
10	"	мг	1,11	0,497		2,08	4,6	0,075	5,88	5,91	0,32	14,0	6,9	6,3
		мг-экв	0,048	0,012		0,169	0,230	0,04	0,165	0,097	0,004	0,291		
		%-экв	10,5	2,6		36,8	50,1	0,7	29,4	17,3	0,7	51,9		
11	"	мг	1,08	0,500		2,08	4,62		5,88	5,88	0,32	13,95	7,6	5,7
		мг-экв	0,047	0,013		0,169	0,231		0,165	0,096	0,004	0,29		
		%-экв	10,2	2,80		36,7	50,3		29,7	17,3	0,7	52,3		
12	Вторичная явнокристаллическая сера (Подороженнского месторождение)	мг	2,30	0,77		0,08	2,35		1,83	3,13		4,60	6,66	4,51
		мг-экв	0,100	0,02		0,008	0,117		0,052	0,051		0,096		
		%-экв	40,82	8,16		3,26	47,76		26,13	25,63		48,24		
13	"	мг	2,40	0,77		0,15	1,50		1,80	5,06		4,60	6,88	4,51
		мг-экв	0,104	0,02		0,015	0,075		0,051	0,083		0,096		
		%-экв	48,6	9,34		7,01	35,05		22,17	36,09		41,74		
14	Вторичная явнокристаллическая сера (Язовское месторождение)	мг	3,49	0,41	0,04	0,262	12,02		1,36	10,67	1,82	12,84	7,14	5,64
		мг-экв	0,151	0,01		0,022	0,600		0,038	0,175	0,024	0,256		
		%-экв	19,3	1,23		2,71	76,76		7,76	35,60	4,90	51,74		
15	"	мг	2,58	0,35	0,14	0,357	12,5		1,29	12,37	1,14	14,91	6,76	5,64
		мг-экв	0,111	0,01		0,022	0,624		0,036	0,218	0,015	0,310		
		%-экв	14,50	1,30		2,90	81,3		6,23	37,80	2,54	53,42		
16	Вторичный кальцит из неосерненного известняка (Роздольское месторождение)	мг	3,37	0,62	0,10	1,00	28,66		10,50	18,72	2,56	45,0	8,14	5,62
		мг-экв	0,144	0,02	0,014	0,08	1,43		0,296	0,307	0,032	0,937		
		%-экв	8,53	1,18	0,83	4,74	84,72		18,83	19,53	2,04	59,60		
17	"	мг	8,76	0,47	0,18	3,52	52,50		3,30	10,26	1,51	286,1	7,53	5,32
		мг-экв	0,380	0,01	0,026	0,289	2,62		0,093	0,168	0,020	5,957		
		%-экв	11,4	0,3	0,8	8,7	78,8		1,5	2,7	0,3	95,5		
18	Вторичный кальцит из осерненного известняка (Роздольское месторождение)	мг	8,0	0,52	0,350	1,16	26,55	0,35	10,15	6,40	10,74	72,0	7,32	5,62
		мг-экв	0,348	0,010	0,05	0,095	1,325	0,02	0,286	0,083	0,176	1,499		
		%-экв	19,03	0,54	2,73	5,19	72,51	0,96	13,86	4,02	8,53	72,63		

№ проб	Характеристика проб	Форма пересчета	Катионы					Анионы					рН вытяжки	рН би-дистиллята	
			Na'	K'	Li'	Mg''	Ca''	F'	Cl'	HCO ₃ '	HSiO ₃ '	SO ₄ ''			
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	
19	Вторичный кальцит из осерненного известняка (Язовское месторождение)	мг	0,45	0,10		0,5	8,00	0,45	0,40	5,73			7,75	7,28	6,08
		мг-экв	0,02		0,04	0,399	0,025	0,01	0,093		0,161				
		%-экв	4,36		8,71	86,93	8,65	3,46	32,18		55,71				
20	Барит таблитчатый (Роздольское месторождение)	мг	0,45	0,12	0,20	0,18	65,0	0,04	0,79	8,11	2,40	126,3		7,67	5,32
		мг-экв	0,02	0,002	0,029	0,018	3,244	0,002	0,02	0,133	0,031	2,629			
		%-экв	0,6	0,1	0,9	0,5	97,9	0,10	0,7	4,7	1,10	93,4			
21	Целестин пластинчатый (Роздольское месторождение)	мг	1,97	0,26	0,42	0,24	40,0	0,11	1,81	6,44	2,40	60,9		7,64	5,32
		мг-экв	0,086	0,01	0,06	0,02	1,996	0,01	0,051	0,105	0,031	1,268			
		%-экв	3,9	0,5	2,8	0,9	91,9	0,7	3,5	7,2	2,00	86,60			
22	Целестин лучистый (Подороженское месторождение)	мг	4,85	0,71		0,30	25,00	0,15	2,90	6,23	3,07	32,50		7,20	5,3
		мг-экв	0,211	0,02		0,02	1,248	0,010	0,082	0,102	0,039	0,677			
		%-экв	14,08	1,33		1,33	83,26	1,10	9,01	11,21	4,29	74,39			
23	"	мг	5,00	0,77		0,20	25,00	0,40	2,30	6,73	0,96	27,500		7,29	5,3
		мг-экв	0,217	0,02		0,02	1,248	0,02	0,065	0,110	0,012	0,781			
		%-экв	14,42	1,33		1,33	82,92	2,02	6,58	11,13	1,22	79,05			
24	Целестин лучистый (Язовское месторождение)	мг	0,92	0,40		0,05	8,00	0,075	1,0	3,74	0,83	15,00		7,01	5,08
		мг-экв	0,04	0,01		0,0399		0,028	0,061	0,01	0,312				
		%-экв	8,91	2,23		88,86		6,82	14,84	2,43	75,91				
25	Кварцин (Роздольское месторождение)	мг	1,40	0,32		0,11	0,65		0,31	2,38	8,64	2,12		6,69	5,80
		мг-экв	0,061	0,008		0,009	0,032		0,009	0,039		0,044			
		%-экв	55,4	7,3		8,2	29,1		9,8	42,4		47,8			
26	Известняк неосерненный, покрывающий рудную залежь (Роздольское месторождение)	мг	9,43	3,91		1,07	64,23	0,50	1,87	15,21	5,12	175,9		7,4	5,32
		мг-экв	0,411	0,101		0,087	3,210	0,03	0,053	0,249	0,066	2,662			
		%-экв	10,8	2,6		2,4	84,2	0,7	1,3	6,2	1,6	90,2			

27	Известняк неосерненный (за пределами Роздольского месторождения)	мг	3,14	1,36	0,10	0,95	20,04	0,15	3,68	25,61	3,84	28,7		8,02	5,62
		мг-экв	0,135	0,034	0,014	0,076	1,0	0,01	0,103	0,420	0,050	0,598			
		%-экв	10,72	2,70	1,12	6,04	79,24	0,85	8,72	35,56	4,23	50,64			
28	Известняк, вмещающий тонкорассеянную серу (Роздольское месторождение)	мг	10,61	3,88		10,7	70,5	0,60	1,87	16,08	5,12	183,1		7,75	5,32
		мг-экв	0,461	0,009		0,087	5,518	0,03	0,053	0,263	0,066	3,812			
		%-экв	11,1	2,4		2,1	84,4	0,7	1,3	6,3	1,6	90,1			
29	Глина, покрывающая рудную залежь (из нижней части толщи, Роздольское месторождение)	мг	8,5			7,4	75,4		2,5	26,2		203,6		7,80	
		мг-экв	0,37			0,61	3,76		0,07	0,43		4,24			
		%-экв	7,81			12,87	79,32		1,48	9,07		89,45			
30	Глина, покрывающая рудную залежь (из верхней части толщи, Роздольское месторождение)	мг	63,0			14,2	72,7		3,9	19,5		229,1		7,76	
		мг-экв	2,74			0,92	3,63		0,11	0,32		6,86			
		%-экв	37,59			12,62	49,79		1,51	4,39		94,10			
31	Прослой глины в неосерненном известняке (Роздольское месторождение)	мг	25,5			8,1	31,7		26,9	22,6		106,9		7,76	
		мг-экв	1,11			0,67	1,58		0,76	0,37		2,23			
		%-экв	32,04			19,94	47,02		22,62	11,01		66,37			
32	Прослой глины в неосерненном известняке (Роздольское месторождение)	мг	46,7			1,8	4,0		27,3	35,4		49,4		7,76	
		мг-экв	2,03			0,15	0,20		0,77	0,58		1,03			
		%-экв	85,29			6,30	8,41		32,35	24,37		43,28			
33	Глина из линзы в осерненном известняке (Роздольское месторождение)	мг	8,5			5,4	69,1		10,3	17,1		176,9		7,23	
		мг-экв	0,37			0,44	3,46		0,29	0,28		3,69			
		%-экв	8,68			10,33	80,99		6,81	6,57		86,62			

Микрохимические анализы вытяжек из минералов и известняков проведены в лаборатории минералообразующих сред геологического факультета Львовского университета (химии Л. А. Кулева, Ж. А. Комлева), вытяжки из глин — в гидрохимической лаборатории Института геологии АН УССР.

Сводные материалы о составе водных вытяжек из серы, аутигенных минералов и Язовского месторождений

Характеристика пород	Количество проб	Катионы и анионы				
		Na'	K'	Mg''	Ca''	Li
1	2	3	4	5	6	7
Первичная сплошная скрытокристаллическая сера (Роздольское месторождение)	3	69,7	3,0	10,4	16,9	—
Первичная сплошная скрытокристаллическая сера (Подорожненское месторождение)	3	57,0	3,2	7,3	30,6	1,9
Первичная сплошная скрытокристаллическая сера (Язовское месторождение)	1	66,8	1,4	7,8	21,1	2,9
Среднее по первичной сплошной скрытокристаллической сере Предкарпатского сероносного бассейна	7	64,5	2,5	8,5	22,9	1,6
Современные хлоридно-натриевые воды Предкарпатского прогиба		86,0		3,0	11,0	—
Воды современных морей		77,3	1,6	17,7	3,4	—
Вторичная явнокристаллическая сера (Роздольское месторождение)	4	15,1	3,7	37,2	44,0	—
Вторичная явнокристаллическая сера (Подорожненское месторождение)	2	44,7	8,8	5,1	41,4	—
Вторичная явнокристаллическая сера (Язовское месторождение)	2	16,9	1,3	2,8	79,0	—
Среднее по вторичной явнокристаллической сере Предкарпатского сероносного бассейна	8	25,6	4,6	15,0	54,8	—
Вторичный кальцит (Роздольское месторождение)	3	12,9	0,7	6,2	78,7	—
Вторичный кальцит (Язовское месторождение)	1	4,4	—	8,7	86,9	—
Среднее по вторичным кальцитам	4	8,8	0,4	7,6	83,2	—

и вмещающих пород Роздольского, Подорожненского

% - экв					pH вытяжки	pH би-дист.	Тип воды
F'	Cl'	HCO ₃ '	HSiO ₃	SO ₄			
8	9	10	11	12	13	14	15
0,04	80,0	12,6	0,9	6,1	6,3	5,8	$\frac{Cl_{80} \cdot HCO_{3,12}}{Na_{70} \cdot Ca_{17} \cdot Mg_{10}}$
—	66,8	16,4	0,5	16,3	7,0	4,8	$\frac{Cl_{67} \cdot HCO_{3,17} \cdot SO_{4,18}}{Na_{57} \cdot Ca_{31}}$
—	78,5	12,9	1,1	7,5	7,2	5,3	$\frac{Cl_{79} \cdot HCO_{3,13}}{Na_{67} \cdot Ca_{21}}$
—	75,2	14,0	0,8	10,0	6,6	5,3	$\frac{Cl_{75} \cdot HCO_{3,14} \cdot SO_{4,10}}{Na_{65} \cdot Ca_{23}}$
—	99,1	0,20	—	0,70	5,9		$\frac{Cl_{99}}{Na_{86} \cdot Ca_{11}}$
—	90,2	0,4	—	9,3			$\frac{Cl_{90}}{Na_{77} \cdot Mg_{18}}$
Сл.	26,4	28,3	1,0	44,3	7,4	6,0	$\frac{SO_{4,44} \cdot HCO_{3,28} \cdot Cl_{26}}{Ca_{44} \cdot Mg_{37} \cdot Na_{15}}$
—	24,1	30,9	—	45,0	6,8	4,5	$\frac{SO_{4,45} \cdot HCO_{3,31} \cdot Cl_{24}}{Na_{44} \cdot Ca_{41}}$
—	7,0	36,7	3,7	52,6	6,9	5,6	$\frac{SO_{4,53} \cdot HCO_{3,37}}{Ca_{79} \cdot Na_{17}}$
—	19,2	32,0	1,5	47,3	7,1	5,4	$\frac{SO_{4,47} \cdot HCO_{3,32} \cdot Cl_{19}}{Ca_{55} \cdot Na_{26} \cdot Mg_{15}}$
—	11,4	9,0	3,7	75,9	7,8	5,5	$\frac{SO_{4,} \cdot Cl_{11}}{Ca_{55} \cdot Na_{26} \cdot Mg_{15}}$
8,6	3,5	32,2	—	55,7	7,3	5,0	$\frac{SO_{4,66} \cdot HCO_{3,32}}{Ca_{83}}$
4,3	7,4	20,6	1,9	65,8	7,7	5,3	$\frac{SO_{4,66} \cdot HCO_{3,21}}{Ca_{83}}$

1	2	3	4	5	6	7
Аутигенный барит (Роздольское месторождение)	1	0,6	0,1	0,5	97,9	—
Аутигенный целестин (Роздольское месторождение)	1	3,9	0,5	0,9	91,9	—
Аутигенный целестин (Подороженское месторождение)	2	14,3	1,3	1,3	83,1	—
Аутигенный целестин (Язовское месторождение)	1	8,9	2,2	—	88,9	—
Среднее по целестину Предкарпатского сероносного бассейна	4	9,2	1,5	1,1	88,2	—
Кварцин (Роздольское месторождение)	1	55,4	7,3	8,2	29,1	—
Водные вытяжки из известняков Роздольского месторождения	3	10,9	2,6	3,5	82,8	—
Водные вытяжки из глин, сингенетич-ных известнякам и покрывающих их (Роздольское месторождение)	5	34,48		12,41	53,11	—
Современные воды продуктивных известняков (Роздольское месторождение)	5	28,6		10,7	61,7	—
Современные воды продуктивных известняков (Подороженское место-рождение)	25	49,2	—	7,7	41,5	—
Современные воды продуктивных известняков (Язовское месторождение)	18	37,0	—	6,7	54,3	—
Среднее по современным водам про-дуктивных известняков Предкарпат-ского сероносного бассейна	48	38,6	—	8,2	52,8	—

8	9	10	11	12	13	14	15
0,10	0,7	4,7	1,10	93,4	7,7	5,3	$\frac{SO_4_{80}}{Ca_{98}}$
0,7	3,5	7,2	2,0	86,6	7,6	5,3	$\frac{SO_4_{87}}{Ca_{92}}$
1,6	7,8	11,2	2,7	76,7	7,2	5,3	$\frac{SO_4_{77} \cdot HCO_3_{11}}{Ca_{83} \cdot Na_{14}}$
—	6,8	14,9	2,4	75,9	7,0	5,0	$\frac{SO_4_{16} \cdot HCO_3_{15}}{Ca_{89}}$
0,8	6,0	11,1	2,4	79,7	7,2	5,2	$\frac{SO_4_{80} \cdot HCO_3_{11}}{Ca_{88}}$
—	9,8	42,4	—	47,8	6,69	5,8	$SiO_2 \cdot 6,73 \frac{SO_4_{45} \cdot HCO_3_{42}}{Na_{55} \cdot Ca_{29}}$
0,7	3,8	16,0	2,5	77,0	7,7	5,4	$\frac{SO_4_{77} \cdot HCO_3_{16}}{Ca_{83} \cdot Na_{11}}$
—	13,0	11,1	—	75,9	7,7	—	$\frac{SO_4_{76} \cdot Cl_{13} \cdot HCO_3_{11}}{Ca_{53} \cdot Na_{34} \cdot Mg_{12}}$
—	2,8	14,3	—	82,9	7,0	—	$\frac{SO_4_{83} \cdot HCO_3_{14}}{Ca_{62} \cdot Na_{29} \cdot Mg_{11}}$
—	5,5	18,5	—	76,0	7,3	—	$\frac{SO_4_{76} \cdot HCO_3_{18}}{Na_{49} \cdot Ca_{42}}$
—	3,4	17,2	—	78,2	7,4	—	$\frac{SO_4_{78} \cdot HCO_3_{17}}{Ca_{54} \cdot Na_{37}}$
—	4,2	16,6	—	79,2	7,3	—	$\frac{SO_4_{70} \cdot HCO_3_{17}}{Ca_{53} \cdot Na_{39}}$

Примечание. Воды современных морей по Н. В. Тагеевой и Н. М. Тихомировой (1962). Современные воды продуктивных известняков по И. И. Алексенко (1967).

К представителям второй группы минералов относятся вторичная явнокристаллическая сера и парагенные ей вторичный кальцит, целестин, барит и кварцин. Состав жидкости из включений вторичной серы характеризуется преобладанием сульфатона и кальция и присутствием гидрокарбонатного иона и небольшого количества натрия. Средний состав реликтовых растворов во вторичной сере Предкарпатских месторождений выражается формулой $\frac{\text{SO}_4 \cdot \text{HCO}_3 \cdot \text{Cl}_{12}}{\text{Ca}_{55} \cdot \text{Na}_{26} \cdot \text{Mg}_{15}}$, величина рН растворов вытяжек в среднем — 7,1.

Состав реликтовых растворов из вторичной серы менее устойчив, нежели из первичной (табл. 69), что объясняется особенностями состава вод в известняковом горизонте во время гидрогенного образования вторичной серы, о чем речь пойдет ниже.

Столь резкое отличие состава растворов вытяжек из включений в первичной и вторичной сере свидетельствует о различных условиях образования этих двух разновидностей серы.

Реликтовые растворы из включений в аутигенных целестине, барите, вторичном кальците и кварцине по составу близки между собой (табл. 70) и относятся к сульфатно-кальциевому типу вод. Средний состав реликтовых растворов из аутигенных минералов характеризуется формулой $\frac{\text{SO}_4 \cdot \text{HCO}_3}{\text{Ca}_{87}}$, значение рН вытяжек этих растворов в среднем — 7,4.

Таким образом, состав минералообразующих реликтовых растворов из вторичной серы близок к составу растворов из аутигенных минералов, и все эти растворы, несмотря на некоторые различия, относятся к одному и тому же типу четко выраженных сульфатно-кальциевых вод, которые, надо полагать, и характеризуют обстановку гидрогенного вторичного минералообразования в серных месторождениях Предкарпатья.

Это обстоятельство является одним из доводов в пользу парагенетической связи вторичной серы с комплексом аутигенных минералов — целестином, баритом, вторичным кальцитом и кварцином.

Для суждения о природе захороненных в минералах растворов полезно провести сопоставление их состава с составом современных морских вод, глубинных хлоридно-натриевых вод Предкарпатского прогиба и вод продуктивного известнякового горизонта серных месторождений (табл. 70).

Относительно природы растворов из включений в первичной сере можно высказать следующие предположения. По составу эти растворы близки к современным морским водам (табл. 70). На основании этого можно сделать вывод о принадлежности их к морским водам зоны седиментации, захваченным при кристаллизации серы, образующейся в морских условиях одновременно

с осадконакоплением. Косвенным доводом этого может служить устойчивый состав реликтовых растворов в первичной сере. Однако состав этих растворов близок к составу современных глубинных хлоридно-натриевых вод Предкарпатского прогиба. Это не исключает версию о том, что растворы из включений в первичной сере представляют реликты подымавшихся по разломам прогиба глубинных вод, как это предполагал А. С. Соколов (1958). Но последнее предположение менее доказательно, ибо древние глубинные воды прогиба, существовавшие во время серообразования, могли существенно отличаться по составу от современных хлоридно-натриевых вод.

О природе минералообразующих растворов из вторичной серы и связанных с ней аутигенных минералов можно сказать следующее. Прежде всего привлекает внимание близость реликтовых растворов из вторичной явнокристаллической серы $\frac{SO_{4,47} \cdot HCO_{3,32} \cdot Cl_{19}}{Ca_{55} \cdot Na_{26} \cdot Mg_{15}}$ и парагенных ей минералов $\frac{SO_{4,75} \cdot HCO_{3,15}}{Ca_{87}}$ и

состава современных вод продуктивного известнякового горизонта серных месторождений Предкарпатья $\frac{SO_{4,79} \cdot HCO_{3,17}}{Ca_{53} \cdot Na_{39}}$. И в

первом, и во втором случае воды относятся к сульфатно-кальциевому типу с небольшой примесью бикарбонатного иона и натрия. Близки также значения рН в сравниваемых водах.

Все это дает основания предполагать, что преобразование первичной серы во вторичную обязано водородным процессам, определяющей средой для которых являлись сульфатно-кальциевые воды, циркулировавшие в известняковом горизонте.

Доводом в пользу этого предположения является также отчетливо прослеживаемая коррелятивная связь в особенностях состава растворов из включений во вторичной сере и состава вод в известняках. Так, реликтовые растворы во вторичной сере Подорожненского месторождения отличаются повышенным содержанием натрия, равным содержанию кальция $\frac{SO_{4,45} \cdot HCO_{3,31} \cdot Cl_{24}}{Na_{44} \cdot Ca_{41}}$,

и эта особенность присуща современным водам известнякового горизонта рассматриваемого месторождения $\frac{SO_{4,75} \cdot HCO_{3,18}}{Na_{49} \cdot Ca_{42}}$.

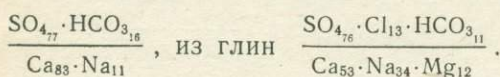
Повышенное содержание натрия наблюдается и в растворах из целестина Подорожненского месторождения. Эти обстоятельства позволяют сделать вывод о том, что состав современных вод в известняках близок к составу вод, существовавших в них во время водородного образования вторичной серы.

Этот вывод для Подорожненского месторождения подкрепляется и тем, что здесь известняковый горизонт отличается за-

трудненным водообменом и, следовательно, пониженной промываемостью вследствие приуроченности этого месторождения к приподнятому блоку, ограниченному с юго-запада и северо-востока крупными сбросами, по которым известняки экранируются толщей покрывающих глин (Г. Т. Саксеев, 1966). Естественно, в такой обстановке захороненные в осадочных породах морские воды зоны седиментации претерпели меньший, нежели в других месторождениях, метаморфизм, чем и объясняется повышенное содержание сохранившегося в них натрия.

Сопоставление состава реликтовых растворов из вторичной серы с составом вод известнякового горизонта и из других серных месторождений Предкарпатья (табл. 70) также приводит к выводу о том, что со времени вторичного гидрогенного минералообразования не произошло существенного метаморфизма вод известнякового горизонта, не считая исчезновения из современных вод хлора (содержащегося в небольших количествах в реликтовых растворах в сере) и повышения содержания SO_4 . Это естественно в связи с интенсивной промывкой известняков и развитием в них процессов окисления серы.

Близость и коррелятивная связь особенностей состава реликтовых растворов из вторичной серы и парагенных ей минералов и состава современных вод известняков позволяет сделать вывод не только о гидрогенном происхождении всех этих минералов, но и о физико-химических условиях их образования и даже о времени гидрогенеза. Преобразование первичной серы во вторичную и возникновение связанных с ней минералов (барит, целестин, вторичный кальцит) происходило в обстановке сульфатно-кальциевых вод со значениями рН, значительно отличающимися от морских вод, которые неизбежно были захоронены при седиментации в известняках и глинах и претерпели затем глубокий метаморфизм. Об интенсивном метаморфизме реликтовых седиментационных вод в известняках и глинах свидетельствуют результаты анализа водных вытяжек жидкой фазы из этих пород (табл. 70). Эти вытяжки характеризуются сульфатно-кальциевым составом (лишь с небольшой примесью натрия и хлора), близким к составу пластовых вод из известняков. Состав вытяжек выражается следующими формулами: из известняков

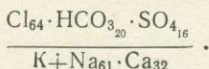


Это объясняется длительной промывкой известняков и глин, что привело к выносу из них реликтовых вод, привносу инфильтрационных вод и выпадению из них солей, что и определило общий гидрохимический фон вытяжек. В глинах, ввиду пониженной их проницаемости, это явление проявилось в меньшей степени, и поэтому в них сохранились в небольших концентрациях характерные для морских вод натрий, хлор и магний.

Глубокий метаморфизм реликтовых седиментационных вод в известняках и глинах, а также отсутствие существенного преобразования современных вод известнякового горизонта сравнительно с реликтовыми растворами из вторичной серы свидетельствуют о том, что процессы гидрогенного преобразования первичной серы во вторичную происходили в недавнем геологическом прошлом. Во всяком случае значительно позже формирования покрывающих глин, которые служили экраном для вод известнякового горизонта.

До сих пор не получили удовлетворительного объяснения резкие, но в общем согласные, горизонтальные контакты между осерненными и покрывающими бессерными известняками Предкарпатских месторождений. Объяснить это литологическими особенностями известняков невозможно, поскольку осерненные и бессерные известняки по вещественному составу, структурам и физическим свойствам идентичны (Н. М. Даценко, Б. В. Мерлич, 1973). Предположить окислительный вынос серы также не представляется возможным ввиду отсутствия следов окислительных процессов в массе бессерных известняков (Б. В. Мерлич, Н. М. Даценко, 1969). В то же время отсутствие вторичной серы в покрывающих рудную залежь известняках при резких контактах свидетельствует о существовании определенного физико-химического барьера в миграции и отложении вторичной серы. Такой барьер проще и доказательней объяснить с позиции гидрогенного преобразования серы, имея в виду границу распространения в известняках горизонта подземных вод с физико-химическими особенностями, благоприятными для миграции и переотложения серы. Об этих особенностях вод можно судить по приведенным выше данным о водных вытяжках реликтовых растворов из включений в сере и других минералах.

В литературе известен лишь один анализ водной вытяжки растворов из включений в сере Шорсуйского месторождения, принадлежащий Н. П. Юшкину (1965). Состав этих растворов следующий



На основании этого одного анализа Н. П. Юшкин делает вывод об образовании шорсуйской серы при смешении глубинных сероводородных хлоридно-натриевых вод с инфильтрационными сульфатными кальциево-магниевыми водами и неожиданно распространяет этот вывод и на Предкарпатские серные месторождения, что, конечно, недопустимо.

Резюмируя приведенные выше материалы, можно сказать следующее. Первичная сера Предкарпатских месторождений отлагалась в обстановке хлоридно-натриевых вод, близких по составу к современным морским водам. Кристаллизация серы про-

исходила при низких температурах в растворах, близких к нейтральным, но с уклоном в сторону слабокислых. Вторичная сера и комплекс парагенных ей минералов (целестин, барит, аутигенный кальцит, кварцин) кристаллизовались в среде сульфатно-кальциевых вод, близких по составу к современным водам продуктивного известнякового горизонта и характеризующих обстановку гидрогенного вторичного минералообразования в серных месторождениях Предкарпатья. Здесь реакция минералообразующих растворов нейтральна, с отклонением в сторону слабощелочной.

Настоящее исследование, не претендуя на исчерпывающее решение вопроса, дает представление о природе минералообразующих растворов и, следовательно, об условиях серообразования в Предкарпатских месторождениях и, на наш взгляд, дает основание остановиться на гипотезе сингенетического образования первичной серы в обстановке морских бассейнов.

Согласно некоторым авторам (И. И. Алексенко, 1967; Д. П. Бобровнику, 1965; Н. П. Юшкину, 1968), парагенными сере минералами являются заведомо аутигенные целестин, барит, вторичный кальцит и кварцин, причем эти исследователи имеют ввиду первично отложившуюся серу и делают на этом основании вывод о ее эпигенетическом происхождении. Указанные авторы не признают наличия вторичной серы, и вся сера, по их мнению, относится к первичным, но эпигенетическим образованиям. Исходя из этой посылки, Н. П. Юшкин (1968) выделяет в общем цикле минералообразования в серных месторождениях Предкарпатя седиментационно-диагенетический комплекс минералов вмещающих пород (в который не входит сера) и комплекс минералов, сформировавшихся в процессе серообразования, в который включена сера, вторичный кальцит, целестин, барит и кварцин.

Приведенными выше материалами (глава 4, раздел IV, глава 3, раздел IV) мы показали, что существует две генетические группы серы — первичная сингенетическая и вторичная перекристаллизованная. Основываясь на этом, мы выделяем в процессе формирования месторождения следующие минеральные парагенезисы:

1. Парагенезис (по сонахождению) минералов, связанных общностью отложения в процессе первичного серообразования и формирования первичных серных руд в лагунных условиях. Сюда относятся первичные скрытокристаллическая сера, пелитоморфный кальцит, слагающий известняки, и аллотигенные минералы зоны седиментации — кварц, полевые шпаты, темноцветные минералы (пироксены, гранаты), глинистые минералы (гидрослюда, монтмориллонит) и т. д.

2. Парагенезис минералов, возникших одновременно с образованием вторичной явнокристаллической серы в процессе гидрогенного метаморфизма первичных серных руд. Сюда входят вторичная явнокристаллическая сера, вторичный кальцит, целестин, барит, кварцин и вторичный гипс.

Для подтверждения и характеристики выделенных минеральных парагенезисов приводится табл. 71 сопоставления минеральных комплексов руд и пород Роздольского месторождения, со-

Сопоставление минеральных комплексов руд и пород Роздольского месторождения

Минералы	Состав, %									
	Примеси в первичной сере	Примеси во вторичной сере	Первичные серные руды	Вторичные серные руды	Сложные серные руды	Неосерненные известняки	Гипсоангидриты	Прослоенные глины в рудной залежи	Прослоенные глины в неосерненном известняке	Покрывающие глины
Кальцит	33,10	73,90	69,10	29,0	67,0	95,0	3,7	32,20	21,10	22,10
Сера	—	—	23,70	67,6	27,2	0,10	0,6	10,80	0,12	0,19
Целестин	0,10	0,55	1,2	1,7	1,5	0,22	0,7	0,50	0,12	0,07
Барит	3,70	21,25	0,11	1,2	0,14	0,11	Сл.	0,02	0,28	0,05
Гипс	—	Ед. зерна	0,75	0,10	1,20	0,85	58,0	8,90	1,42	0,14
Ангидрит	—	—	—	—	—	—	35,0	—	—	—
Кварц, халцедон, опал, вулканическое стекло	4,9	0,08	0,33	—	0,25	0,35	0,24	0,51	0,52	} 76,3
Полевые шпаты	—	—	Ед. зерна	—	0,01	0,02	—	0,10	2,34	
Глаукоцит	—	—	0,01	—	0,04	0,02	Ед. зерна	0,16	0,27	
Гранат, циркон, рутил, пироксен, амфибол, турмалин	Ед. зерна	—	Ед. зерна	Ед. зерна	0,01	Ед. зерна	Ед. зерна	0,01	0,01	
Пирит	—	—	0,05	—	0,08	0,07	—	0,32	0,26	
Гидроокислы железа	1,6	0,9	—	—	—	—	—	—	—	
Биотит, мусковит	0,2	Ед. зерна	Ед. зерна	—	0,01	—	Ед. зерна	0,06	—	
Глинистые минералы	17,5	0,8	5,40	0,40	3,3	3,0	0,76	45,3	73,56	
Битумы	10,0	0,9	0,09	—	0,066	0,175	0,085	0,224	—	
Общее органическое вещество	28,9	0,9	0,161	—	0,144	0,29	0,73	0,892	—	
Сумма	100,0	100,0	100,70	99,30	100,53	100,2	99,80	100,0	100,00	100,00
Нерастворимый остаток	28,0	25,3	6,9	3,3	5,0	3,5—4,0	1,7	46,8	77,38	76,4

ставленная в результате детальных минералогических исследований авторов.

Прежде всего очень заметна обогащенность первичной серы и первичных серных руд аллотигенными минералами, характерными для вмещающих пород, и чрезвычайная обедненность их аутигенными минералами и прежде всего целестином и баритом. А во вторичной сере и вторичных рудах наблюдается обратная картина. Так, в первичной сере содержится всего 0,00007% SrO , что на три порядка ниже кларка (0,045%) и на два порядка ниже содержания этого элемента во вторичной сере (0,0018%). Содержание BaO в первичной сере (0,003%) на один порядок ниже кларка и в двадцать раз ниже, чем во вторичной сере. Во вторичных рудах содержание целестина и барита значительно превышает содержание этих элементов в первичных рудах. В первичных серных рудах содержание седиментогенных минералов и прежде всего глинистых во много раз выше, чем во вторичных рудах.

Значительный интерес вызывает сопоставление минеральных комплексов гипсоангидритов и известняков как осерненных, так и бессерных. Прежде всего привлекает внимание низкое содержание минеральных примесей в гипсоангидритах, общее содержание нерастворимого остатка здесь 1,7%, тогда как в известняках — от 3,5 до 6,9%. Характерно для гипсоангидритов отсутствие бария и низкое содержание глинистых минералов.

Эти данные не позволяют принять гипотезу образования осерненных известняков за счет метасоматического замещения уже сформировавшихся гипсов, тем более, что в последних нет прослоев глин, широко развитых в серных рудах. Учтем, что при метасоматозе по гипсу серных руд, содержащих в среднем 25% серы, в которой минеральные примеси практически отсутствуют, содержание нерастворимого остатка в руде повысится по сравнению с гипсом всего на четверть. Но в действительности содержание нерастворимого остатка в серных рудах в 2—4 раза выше, чем в гипсоангидритовой толще, что является серьезным противоречием гипотезе метасоматоза.

О ВОЗРАСТЕ РОЗДОЛЬСКОГО СЕРНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Изложенные в настоящей работе материалы позволяют нам отнести Роздольское серное месторождение к сингенетическим образованиям. Основываясь на этом, мы вправе считать, что возраст осернения определяется возрастом сероносных известняков и, следовательно, месторождение относится к верхнему тортону.

Однако в литературе приводятся другие точки зрения о возрасте серных месторождений Предкарпатья. Так, один из сторонников эпигенетического метасоматоза Н. П. Юшкин (1966) относит Роздольское месторождение к отрезку времени между верхним миоценом и голоценом. В качестве доказательства Н. П. Юшкин ссылается на работу Д. П. Бобровника и Ю. К. Головченко (1963), которые, по словам этого автора, обнаружили в рудном теле пласт пресноводных четвертичных диатомей и линзы торфа с пылью четвертичных сосны и ели, а также спорами четвертичных мхов. Следует удивляться свободному обращению Н. П. Юшкина с литературными материалами. Дело в том, что Д. П. Бобровник и Ю. К. Головченко в своей статье (1963) описали четвертичное заполнение карстовой воронки в осерненных известняках, которая, конечно, моложе этих известняков и не имеет никакой связи с процессами серообразования, на что авторы статьи обращают особое внимание читателей.

В предыдущих главах разобраны многие доказательства сингенетического происхождения Роздольского месторождения, что дает основание отнести его к верхнему тортону. Здесь приводятся следующие дополнительные материалы, прямо указывающие на дочетвертичный возраст серных руд.

1. Не содержащие серы, покрывающие верхнетортонские глины, залегают на размытой поверхности сероносного известнякового горизонта, заполняя древние карстовые полости в известняках. Возраст покрывающих глин хорошо обоснован фаунистически, принадлежность глин из древних карстов к комплексу покрывающих глин показана в главе 2 раздела III.

Местами древние карсты глубоко проникают в осерненные известняки, в таких случаях бессерные верхнетортонские глины пространственно соприкасаются с известняковой серной рудой и

с обогащенными первичной серой согласными прослоями глин в рудной залежи. Очевидно, первичная сера возникла раньше, чем глины из древних карстов и их аналоги — покрывающие верхнетортонские глины. Следовательно, осернение не может быть мо- ложе верхнего тортона.

Отмеченное выше отсутствие первичной серы в эпигенетических карстовых пустотах и кавернах выщелачивания также свидетельствует о дочетвертичном возрасте оруденения.

2. Доказательством дочетвертичного возраста серных руд могут служить их обломки в четвертичных отложениях близ почвы рудной залежи в участках глубокого речного размыва (Б. В. Мерлич, Н. М. Даценко, Н. С. Коробейников, 1963). Осернение этих обломков в четвертичное время не могло произойти, ибо в четвертичных отложениях, независимо от их состава и гипсометрического положения, первичная сера не встречена, что само по себе может служить доводом в пользу дочетвертичного серообразования.

3. Как отмечено в главе 7 раздела VI, для реликтовых седиментационных вод в известняках и глинах характерен глубокий метаморфизм, но не установлено существенное преобразование современных вод известнякового горизонта по сравнению с реликтовыми растворами из вторичной серы. Это свидетельствует о длительности процесса метаморфизма седиментационных вод, бывших когда-то средой серообразования, и о недавнем геологическом прошлом перехода первичной серы во вторичную. Во всяком случае возникновение вторичной серы происходило после формирования покрывающих глин, которые служили экраном для вод известнякового горизонта.

ЛИТЕРАТУРА

Алексенко И. И. Условия формирования продуктивной толщи и закономерности размещения месторождений самородной серы в Предкарпатском бассейне. — «Советская геология», 1961, № 8.

Алексенко И. И. Геологическое строение, закономерности размещения и условия формирования месторождений серы Предкарпатского бассейна УССР. Автореферат канд. дисс. Львов, 1964.

Алексенко И. И. Сера Предкарпатья. М., «Недра», 1967.

Барбот де Марни Н. Геологические исследования подполковника Барбот де Марни Н. в губерниях Воынской и Подольской в 1865 г. — «Горный журнал», 1867, № 6.

Бобровник Д. П. К минералогии гипсоангидритов сероносных месторождений Прикарпатья. — «Минералогический сборник», 1962, № 16.

Бобровник Д. П., Головченко Ю. К. К изучению карста в сероносных известняках и гипсах Прикарпатских месторождений самородной серы. — В сб.: Тезисы докладов. Киев, Изд-во Госкомитета по химии, 1963.

Бобровник Д. П. К вопросу о генезисе надгипсовых сернистых известняков Предкарпатья. — «Вестник Львов. ун-та, сер. геол.», 1964, вып. 2.

Бобровник Д. П. К вопросу об образовании месторождений самородной серы в Прикарпатья. — «Минералогический сборник», 1965, № 19, вып. 1.

Бобровник Д. П., Мельников В. С., Сребродольский Б. И. О вторичных сульфатах Роздольского серного месторождения. — «Минералогический сборник», 1965, № 19, вып. 3.

Бобровник Д. П. О надгипсовом (ратинском) известняке юго-западной окраины Русской платформы. — В сб.: Геология и геохимия серных месторождений Предкарпатья, 1966.

Бобровник Д. П., Сребродольский Б. И. Распределение барита и целестина в серных рудах Прикарпатья. — «Литология и полезные ископаемые», 1965, № 5.

Брандыбура В. М. О барите Роздольского месторождения самородной серы. — «Минералогический сборник», 1961, № 15.

Бурков В. И., Подпорина Е. К. Стронций (минералогия, геохимия и главные типы месторождений). — В сб.: Труды института минералогии, геохимии и кристаллохимии редких элементов, 1962.

Викулова М. Ф. Методическое руководство по петрографо-минералогическому изучению глин. М., Госгеолиздат, 1952.

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. Особенности кратерно-озерных отложений. — «Бюллетень Московского общества испытателей природы, отделение геологии», 1960, т. XXXV (6).

Вульчин Е. І., Зелізна С. Т., Роскош Я. Т. Про походження сірчанних родовищ Прикарпаття. — «Геологія і геохімія горючих копалин», 1971, вип. 27.

Галимов Э. М. Применение масс-спектрометрии для изучения влияния процессов поверхностного выщелачивания на изотопный состав углерода карбонатов. Автореферат канд. дисс. М., 1965.

Гриненко В. А., Мамчур Г. П., Сребродольский Б. И. Изотопный состав углерода карбонатов серных месторождений Прикарпатья. — «Минералогический сборник», 1966, № 20, вып. 2.

Даценко Н. М. Вещественный состав и условия образования продуктов окисления серных руд Роздольского месторождения. — «Минералогический сборник», 1963, № 17.

Даценко Н. М. Закономерности распространения стронция и бария в серных месторождениях Прикарпатья. — В сб.: Материалы к совещанию по геохимии гипергенеза. Минск, 1964.

Даценко Н. М. Деякі докази сингенетичного походження Роздольського сірчаного родовища. — В зб.: Тези доповідей. Вид-во Львів. ун-ту, 1965.

Даценко Н. М. О первичных и вторичных рудах Роздольского месторождения. — В сб.: Материалы научной конференции выпускников геологического факультета (1945—1965 гг.). Изд-во Львов. ун-та, 1966.

Даценко Н. М. Геолого-промышленные типы серных руд Роздольского месторождения, условия их образования и экзогенного разрушения. Автореферат канд. дисс. Львов, 1967.

Даценко Н. М. К литологии глин Роздольского серного месторождения. — В сб.: Вопросы литологии и петрографии, кн. 1. Львов, Изд-во Львов. ун-та, 1969.

Даценко Н. М., Мерлич Б. В. Литология и условия образования известняков Роздольского серного месторождения. — В сб.: Вопросы литологии и петрографии, кн. 2. Львов, Изд-во Львов. ун-та, 1973.

Дромашко С. Г. К минералогии гипсов Приднестровья. — В сб.: Вопросы минералогии осадочных образований, кн. 2. Львов, Изд-во Львов. ун-та, 1955.

Захарченко А. И. Минералообразующие растворы и генезис кварцевых жил. М., Госгеолтехиздат, 1955.

Иванов М. В. Роль микробиологических процессов в генезисе месторождений серы. М., «Наука», 1964.

Коган В. Д. Минералогия, закономерности размещения и генезис серных руд Гаурдака. Автореферат канд. дисс. М., 1961.

Колтун В. И. О генезисе серных месторождений Предкарпатья по литологическим данным. — В сб.: Геология и геохимия серных месторождений Предкарпатья. Киев, Изд-во АН УССР, 1966.

Колтун В. И. Основные текстурные типы серных руд Предкарпатья. — В сб.: «Геология и геохимия серных месторождений Предкарпатья». Киев, Изд-во АН УССР, 1966.

Колтун В. И., Роскош Я. Т. Об условиях образования гипсов и ангидритов Приднестровья. — В сб.: Вопросы литологии и петрографии, кн. 1. Львов, Изд-во Львов. ун-та, 1969.

Колтун В. И., Роскош Я. Т., Сеньковський Ю. М., Ясінська А. А. Літологія сірчанних родовищ Прикарпаття. Київ, «Наукова думка», 1972.

Кропачева С. К. О взаимоотношениях гипса и ангидрита в верхнетортонских хемогенных отложениях Предкарпатья. — В сб.: Вопросы минералогии осадочных образований, кн. 8. Львов, Изд-во Львов. ун-та, 1970.

Кропачева С. К. Геологические и физико-химические условия формирования верхнетортонских сероносных гипсо-ангидритовых отложений Предкарпатья. Автореферат канд. дисс. М., 1971.

Кудрин Л. Н. Гипсы верхнего тортон юго-западной окраины Русской платформы. — В сб.: Ученые записки Львов. ун-та, сер. геол., т. XXXV, вып. 2, 1955.

Кудрин Л. Н. Стратиграфия, фации и экологический анализ фауны палеогеновых и неогеновых отложений Предкарпатья. Львов, Изд-во Львов. ун-та, 1966.

Кузнецов В. И., Ветров Ю. И. Проявления серы в Прикарпатья. — В сб.: Научные записки Львов. политехнического ин-та. вып. LXII. Львов, Изд-во Львов. ун-та, 1957.

Лазаренко Е. К., Сливко М. М. Цедестины Приднестровья. — «Минералогический сборник», 1958, № 12.

Лазаренко Е. К., Сребродольский Б. И. К минералогической характеристике самородной серы Приднестровья. — «Минералогический сборник», 1959, № 11.

Ласкарев В. Д. Геологические наблюдения Новоселицких ветвей юго-западных железных дорог. — В сб.: Записки Новороссийского о-ва естествоиспытателей, т. XX, вып. 2, 1895.

Мамчур Г. П., Лазаренко Е. К. Вопросы генезиса серных месторождений в связи с изучением изотопов серы и углерода. — «Минералогический сборник», 1968, № 22.

Мамчур Г. П. Изотопный состав углерода карбонатов глинистых серных руд Роздольского месторождения (Предкарпатье). М., Геохимия, 1969, № 8.

Мамчур Г. П. Вопросы генезиса эндогенных месторождений самородной серы по данным изотопного состава углерода. Автореферат канд. дисс. Киев, 1970.

Мерлич Б. В., Спитковская С. М., Даценко Н. М. О классификации агрегатных разновидностей серы Роздольского месторождения. — «Минералогический сборник», 1962, № 16.

Мерлич Б. В. Классификация агрегатных разновидностей серы Роздольского месторождения и их генетическое соотношение. — В сб.: Тезисы докладов. Киев, Изд-во Госкомитета по химии, 1963.

Мерлич Б. В., Даценко Н. М., Коробейников Н. С. К вопросу о времени окислительного разрушения серных руд Роздольского месторождения. — «Минералогический сборник», 1963, № 17.

Мерлич Б. В., Даценко Н. М. О характере процессов экзогенного разрушения серных руд Роздольского месторождения. — «Известия высших учебных заведений. Геология и разведка», 1963, № 10.

Мерлич Б. В., Даценко Н. М. О природе мономинеральных скопленных скрытокристаллической серы. — «Минералогический сборник», 1964, № 18, вып. 2, а.

Мерлич Б. В., Даценко Н. М. О литологическом контроле сероотложения в Роздольском месторождении. — «Вестник Львов. ун-та, сер. геол.», 1964, вып. 2, б.

Мерлич Б. В., Даценко Н. М., Шайнюк А. И. Зависимость флотационной способности серы Роздольского месторождения от особенностей агрегатов. — В сб.: Информационный бюллетень ГИГХС, 1964, вып. 1.

Мерлич Б. В., Даценко Н. М. К вопросу об интенсивности современных окислительных процессов в осушенной рудной залежи Роздольского серного месторождения. — «Минералогический сборник», 1965, № 19, вып. 3.

Мерлич Б. В., Даценко Н. М. Геолого-промышленная классификация серных руд Роздольского месторождения. — «Вестник Львов. ун-та, сер. геол.», 1966, вып. 4.

Мерлич Б. В., Свинцова Н. И. Геолого-промышленные типы серных руд Роздольского месторождения и их технологические особенности. — В сб.: Материалы всесоюзного семинара «Передовая технология». Киев, 1968.

Мерлич Б. В., Даценко Н. М. Генезис Роздольского серного месторождения. — «Геологический сборник», 1969, № 12.

Мерлич Б. В., Даценко Н. М. Состав водных вытяжек из жидких включений в сере и аутигенных минералах серных месторождений Предкарпатья. — «Минералогический сборник», 1972, № 26, вып. 1.

Набоко С. И. Об образовании озерной серы на вулкане Головнина. — «Бюллетень вулканологической станции», 1958, № 27.

Ольшевский С. Горнопромышленная карта Галиции. Петроград, 1915.

Паньків Р. П., Стацишин Р. Г. Про дві генетичні різновидності кальциту у верхньортонських гіпсо-ангидритах Язівського сірчаного родовища. — ДАН УССР, 1972, № 5.

Пекун Ю. Ф. Минералогия бентонитовых глин западных областей УССР. Львов, Изд-во Львов. ун-та, 1956.

- Писарчик Я. К., Русецкая Г. А. О генезисе серных месторождений Прикарпатья. — В сб.: Геохимия и минералогия серы. М., «Наука», 1972.
- Природні будівельні матеріали західних областей України. Під редакцією Л. Г. Ткачука. Київ, Вид-во АН УРСР, 1961.
- Ріпун М. Б. Нові дані до петрографії гіпсо-ангідритового горизонту Передкарпатського прогину. — «Геологічний журнал», 1961, т. XXI, вып. 5.
- Саксеев Г. Т. Подороженская структура Предкарпатского сероносного бассейна. — В сб.: Геология и геохимия серных месторождений Предкарпатья. Киев, 1966.
- Саксеев Г. Т. Геологическое строение и закономерности размещения серных месторождений Предкарпатья. Автореферат канд. дисс. Л., 1970.
- Сахарова М. С., Трухачева А. Г. Минералого-петрографическое изучение серных руд Роздольского месторождения. — «Труды ГИГХСа», 1959, вып. 5.
- Соколов А. С., Зайцева М. Н. Особенности геологического строения и типы руд Роздольского месторождения. — «Труды ГИГХСа», 1958, вып. 4.
- Соколов А. С. Основные закономерности геологического строения и размещения осадочных месторождений серы. — «Советская геология», 1958, № 5.
- Соколов А. С. Геологические закономерности строения и размещения месторождений самородной серы. — «Труды ГИГХСа», 1959, вып. 5.
- Соколов А. С. О генезисе месторождений самородной серы. — «Литология и полезные ископаемые», 1965, № 2.
- Сидоренко М. Д. Описание некоторых минералов и горных пород из гипсовых месторождений Хотинского уезда Бессарабской губернии. — «Записки Новороссийского о-ва естествоиспытателей», 1904, т. XXVIII.
- Сребродольский Б. И. Минералогия серных месторождений Приднестровья. Автореферат канд. дисс. Львов, 1962.
- Сребродольский Б. И. Бариты серных месторождений Приднестровья. — «Минералогический сборник», 1964, № 18, вып. 3.
- Сребродольский Б. И. Некоторые вопросы геохимии стронция и бария в продуктивной толще серных месторождений Прикарпатья. — «Минералогический сборник», 1965, № 19, вып. 4, а.
- Сребродольский Б. И. К геохимии стронция в продуктивной толще серных месторождений. — В сб.: Геология и геохимия месторождений твердых горючих ископаемых. Киев, «Наукова думка», 1965, б.
- Сребродольский Б. И. К вопросу о влиянии сульфидов на процессы разрушения серных руд Роздольского месторождения. — В сб.: Геология и геохимия серных месторождений Предкарпатья. Киев, Изд-во АН УССР, 1966.
- Тагеева Н. В., Тихомирова М. М. Гидрогеохимия донных осадков Черного моря. М., Изд-во АН СССР, 1962.
- Ткачук Л. Г., Алексенко И. И., Золотухин В. В. Основные закономерности размещения и образования промышленных месторождений серы в Предкарпатской провинции, ч. II. — В кн.: Закономерности размещения месторождений в платформенных чехлах. Киев, Изд-во АН УССР, 1960.
- Ткачук Л. Г., Колтун В. I. До питання про роль стилолітів у формуванні родовищ сірки Придністров'я. — «Геологічний журнал», 1961, т. XXI, вып. 2.
- Трухачева А. Г. К литологии серных руд Роздольского месторождения. — «Труды ГИГХСа», 1955, вып. 2.
- Трухачева А. Г. К литологии серных руд месторождений Предкарпатья. — «Труды ГИГХСа», 1960, вып. 6.
- Шайнюк А. I., Даченко Н. М. Про кремністі утворення в глинах продуктивної товщі Роздольського сірчаного родовища. — У зб.: Геологія і геохімія горючих копалин, № 25. Київ, «Наукова думка», 1971.
- Шайнюк А. I. Про стронціаніт та жильні утворення нижньої частини продуктивної товщі Роздольського родовища сірки. — У зб.: Геологія і геохімія горючих копалин, № 32. Київ, «Наукова думка», 1972.
- Юшкин Н. П. К геохимии стронция и бария в процессе сероотложения. — «Геохимия», 1962, вып. 12.

Юшкин Н. П., Сребродольский Б. И. К изучению состава жидких включений в кристаллах самородной серы. — «Минералогический сборник», 1965, № 19, вып. 2.

Юшкин Н. П. Возраст экзогенных месторождений самородной серы. — «Литология и полезные ископаемые», 1966, № 1.

Юшкин Н. П. Минералогия и парагенезис самородной серы в экзогенных месторождениях. М., «Наука», 1968.

Alth A. Sprawozdanie z podzony po wschodniej Galicyi. Spraw. kom. Fiz-geogr. Kraków, 1871.

Creig H. The geochemistry of stable carbon isotopes. — *Geochim. et cosmochim. acta*, v. 3, 1953.

Friedberg W. Utwory miocenske w Europie i proby podziału tych utworów Polski. *Kosmos*, 1913, t. XXXVIII, 2, 1—3.

Lomnicki M. Formacja gypsu na zachodnio-południowej Krawedzi płaskowzgórza podolskiego. *Kosmos*. 1881, t. VI.

Lomnicki M. Przyczynek do geologii Lwowa. Nowa odkrywka gipsu pod Lwowem. 1891, t. 16.

Nowak I. — Dnistrz a gipsy tortonskie. *Rocznik polskiego towarzystwa geolog.*, 1938, t. VII.

Siemiradzky J. *Geologia ziem Polskich*, t. II. (Formacje młodsze). Lwow, 1909.

Stutzer O. Die wichtigsten Lagerstätten der «Nicht Erze». Erster Teil. Berlin, 1911.

Teisseyre W. Sprawozdanie z badań geologicznych, przedsiębranych z zamiaru Wydzian Krajowego w okolicy Rohatyna, Przemyślan i Bobrki. *Mikolajowa Bulletin international al l'Academia des sciences de Cracovie*, 1896.

Czarnocki J. O ważniejszych zagadnieniach stratigrafji i paleogeografji polskiego tortonu sprawozdania polskiego instytutu Geologicznego, 1935, t. VIII, z. 2.

Waksman S. A. and Joffe I. S. Microorganismis concerned in the oxidation of sulphur in the soil II. *Thiobacillus thiooxidans* a new sulphur-oxidizing organism isolated from the soil. 1922, *S. bact.*, 7.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	3
Раздел I. ИСТОРИЯ ИЗУЧЕНИЯ РОЗДОЛЬСКОГО СЕРНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ	4
Раздел II. КРАТКИЙ ОЧЕРК ГЕОЛОГИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ РОЗДОЛЬСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ	6
Раздел III. ЛИТОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПОРОД	12
Глава 1. Известняки	12
Глава 2. Глины	29
Глава 3. Гипсоангидритовая толща	41
Раздел IV. ОСОБЕННОСТИ АГРЕГАТНЫХ РАЗНОВИДНОСТЕЙ СЕРЫ И ИХ КЛАССИФИКАЦИЯ	68
Глава 1. Классификация агрегатных разновидностей серы	69
Глава 2. Характеристика агрегатных разновидностей серы	71
Глава 3. Вещественный состав агрегатных разновидностей серы	84
Глава 4. Генетические соотношения агрегатных разновидностей серы	89
Раздел V. СЕРНЫЕ РУДЫ	94
Глава 1. Принципы классификации серных руд	94
Глава 2. Краткая геологическая характеристика геолого-промышленных типов серных руд	96
Глава 3. Текстуры известняковых серных руд	100
Глава 4. Геолого-промышленная классификация серных руд	104
Глава 5. Вещественный состав известняковых серных руд	109
Раздел VI. УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ РОЗДОЛЬСКОГО СЕРНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ	118
Глава 1. Краткий обзор существующих представлений о генезисе серных месторождений Предкарпатья	118
Глава 2. Зависимость строения и морфологии месторождения от литолого-фациальных и структурных факторов	122
Глава 3. Закономерности распределения серы в месторождении	126
Глава 4. О природе сплошных скоплений скрытокристаллической серы в Роздольском месторождении	138
Глава 5. Закономерности распределения стронция и бария в Роздольском серном месторождении	146
Глава 6. Изотопный состав карбонатного углерода в рудах и породах Роздольского месторождения	171
Глава 7. Состав водных вытяжек минералообразующих растворов из жидких включений в сере и аутигенных минералах серных месторождений Предкарпатья	188
Минеральные парагенезисы	209
О возрасте Роздольского серного месторождения	212
Литература	214

Министерство высшего и среднего специального
образования УССР

Львовский государственный университет
им. Ив. Франко

Мерлич Борис Владимирович
Даценко Нелли Михайловна

УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ СЕРНЫХ РУД РОЗДОЛЬСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Издательское объединение «Вища школа»
Издательство при Львовском государственном
университете

Редакторы *Т. К. Гулида, В. И. Юрченко*
Художник *Н. С. Красевич*
Художественный редактор *Э. А. Каменщик*
Технический редактор *И. С. Куючко*
Корректоры *С. Я. Михайленко, О. А. Сула*

Сдано в набор 7. 08. 1975 г. Подписано к печати
17. 02. 1976 г. Формат бумаги 60×90¹/₁₆. Бумага типо-
графская № 3. Физ. печ. л. 13,75. Уч.-изд. л. 14,17. Ти-
раж 1000. БГ 01209. Цена 1 руб. 42 коп. Зак. № 3644.

Издательство издательского объединения «Вища школа»
при Львовском государственном университете
Львов, Университетская, 1

Областная книжная типография Львовского областно-
го управления по делам издательств, полиграфии и
книжной торговли. Львов, Стефаника, 11.

1901

1 руб. 42 коп.

