МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ РСФСР

Ленинградский ордена Ленина и ордена Трудового Красного Знамени горный институт имени Г. В. Плеханова

Н. П. ЮШКИН

МИНЕРАЛОГИЯ И ПАРАГЕНЕЗИС САМОРОДНОЙ СЕРЫ В ЭКЗОГЕННЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЯХ

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата геолого-минералогических наук

Сыктывкар 1967

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ РСФСР

Ленинградский ордена Ленина и ордена Трудового Красного Знамени горный институт имени Г. В. Плеханова

Н. П. ЮШКИН

МИНЕРАЛОГИЯ И ПАРАГЕНЕЗИС САМОРОДНОЙ СЕРЫ В ЭКЗОГЕННЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЯХ

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата геолого-минералогических наук

г. Сыктывкар 1967

Министерство
высшего и среднего специального
образования РСФСР

**ЛЕНИНГРАДСКИЙ
орденов Ленина и Трудового
Красного Знамени**

ГОРНЫЙ ИНСТИТУТ

им. Г. В. Плеханова

УЧЕНЫЙ СОВЕТ

«_____» _____ 196 г.

№_____

Ленинград, В-26, В. О. 21 линия; д. 2
Тел. А-3-90-41

Ленинградский горный институт препровождает при этом автореферат диссертации Н. П. Юшкина „Минералогия и парагенезис самородной серы в экзогенных месторождениях", представленной на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогических наук.

Защита назначена на _____

Ученый секретарь Совета

В изучении минералогии экзогенных месторождений самородной серы принимали участие сотни русских, советских и зарубежных исследователей. Однако несмотря на большой объем проведенных работ минералогия самородной серы и парагенных ей минералов остается одним из наиболее слабо изученных вопросов в учении о месторождениях этого весьма ценного полезного ископаемого.

Целью настоящей диссертационной работы является систематизация всех основных сведений по минералогии экзогенных месторождений серы, как полученных автором в течение многолетних (1956—1966 гг.) исследований, так и рассеянных в многочисленных изданиях. Проведенные исследования позволили более обоснованно подойти к решению основных вопросов минералогенезиса и предложить ряд рабочих гипотез, которые, по нашему мнению, помогут раскрыть закономерности серонакопления в земной коре.

Работа изложена на 430 страницах и иллюстрирована 153 рисунками, библиография содержит 344 названия. Основные положения ее докладывались и обсуждались на Всесоюзном совещании по геологии самородной серы в г. Новый Роздол (1963), IV Геологической конференции Коми АССР в г. Сыктывкаре (1964), Всесоюзном совещании по минералогической кристаллографии в г. Львове (1964), а также в ряде геологических организаций Ташкента (ТашГУ, ТашПИ, экспедиция «Химгеолнеруд» и др.).

1. Парагенезис самородной серы

В экзогенных серных месторождениях мира обнаружено более 50 минералов парагенезиса самородной серы. Основная роль принадлежит минералам, построенным из серы, кислорода, кальция, стронция, бария, кремния и железа (сера, пирит, марказит, целестин, барит, гипс, кальцит, арагонит, кварц и его разновидности) и органическим минералам. В меньшей мере представлены минералы магния, марганца, свинца, цинка, меди, мышьяка, ртути, урана, ванадия, натрия, хлора, калия, фтора и фосфора.

Установлено 8 главных типов парагенезисов серы, каждый из которых характерен для определенного генетического типа *

* Здесь и далее генетические типы месторождений серы даются по нашей классификации (Юшкин, 1966).

ее месторождений: 1) серно-карбонатно-силикатный, характерный для сингенетических экзогенных месторождений; 2) серно-карбонатно-сульфатный с битумами месторождений метасоматического типа и большинства гидрогенных месторождений типа выполнения; 3) серно-сульфидно-битумный с карбонатами, характерный для некоторых гидрогенных месторождений типа выполнения; 4) серно-битумный аэрогенных месторождений и месторождений, образовавшихся за счет разложения серосодержащих битумов; 5) серно-сульфатно-окисный месторождений разложения эндогенных сульфидов; 6) серно-сульфатный месторождений разложения экзогенных сульфидов; 7) серный, характерный для излившихся вулканогенных месторождений; 8) серно-кремниево-сульфатный с сульфидами, характерный для всех других типов вулканогенных месторождений.

2. Химический состав и физические свойства самородной серы

Наиболее характерными структурными примесями в ромбической сере являются селен (сл.— 0,0070% в экзогенной сере и 0,10—0,30 до 5,18% в вулканогенной сере), мышьяк (0,0017—0,036% — в экзогенной и 0,n до 11,30% — в вулканогенной) и теллур (нет — в экзогенной, 0,00n до 0,7% в вулканогенной). Кристаллы серы экзогенных месторождений очень часто содержат тонкодисперсные включения битумов (до 1—2%), являющихся продуктами анаэробного окисления нефти (от мальт до асфальтов). Обычные внеструктурные акцессорные примеси серы: Na, Mg, Al, Si, Ca, Ti, Mn, Fe, Cu. Другие элементы характерны лишь для определенных месторождений и могут считаться типоморфными. Так в вулканогенной сере редко обнаруживаются Sr и Ba, обычные для большинства экзогенных месторождений, реже присутствуют в ней Fe и Cu. Типоморфными являются: для серы Шорсуйского месторождения — Be, V, Ni; Предкарпатских — As, Mo, Pb; Трусковецкого — As, Zn, Pb; Красноводских — Pb; Большепатокского — La; Майлису — Be, Ga, V, Cr, Zr; Чарков (Польша) — Be, Ga, V, Cr, Zr, Co; Кхиутского — Zr, Zn.

Детально исследована твердость ромбической серы, которая колеблется от 7,4 до 29,7 (средняя 17,1) кг/мм² и понижается с увеличением содержания битумов. Средние числа твердости различны для кристаллов серы разных месторождений: Шорсуйское — 14,5; Роздольское — 16,6; Немировское — 17,0; Водинское — 17,8; Сицилийские — 18,1; Язовское — 19,1; Чангырташское — 20,2. Анизотропия твердости $H_{(011)} > (H_{(111)} = H_{(113)}) > H > H_{(001)}$; $K_H \frac{max}{min} = 1{,}37$.

Удельный вес серы (1,99—2,05) близок к теоретическому (2,05), закономерно понижается с увеличением содержания

в ней легких примесей битуминозного вещества. Сера вулканогенных месторождений несколько легче экзогенной.

Цвет желтый; зеленоватый и серый оттенки обусловлены примесью глинистых частиц, красноватый и розоватый — примесью селена или окисного железа, коричневато-желтый до черного — примесью битуминозного вещества.

Диэлектрическая проницаемость $\varepsilon\|[100]=3{,}86$; $\varepsilon\|[010]=3{,}91$; $\varepsilon\|[001]=4{,}71$, изменяется $\|[001]$ с повышением степени битуминозности от 4,23 до 3,96, что объясняется накоплением зарядов на границе между молекулами серы и органическими молекулами.

На термограммах ромбической серы четко выделяются три эндотермических эффекта: при $t=104—107°$ (переход α-S в β-S); при $t=119—124°$ (плавление β-S); при $t=179—178°$ (изменение вязкости, вызванное процессами полимеризации). Наличие примесей несколько изменяет границы эффектов.

Даны полные списки простых форм и сферические координаты граней кристаллов α-, β- и γ-серы. Для ромбической серы разными методами рассчитана теоретическая частота встречаемости простых форм, которую можно свести к следующему ряду: (111),* (113), (011), (001), (010), (101), (100), (022), (202), (115), (220), (222) ...

3. Кристаллы ромбической серы

Величина кристаллов серы колеблется в широких пределах. Размер кристаллов вулканогенной серы, а также серы, образовавшейся при окислении сульфидов, при окислении газообразного сероводорода и выпавших из нефтяных растворов не превышает нескольких мм. Кристаллы из метасоматических месторождений имеют преимущественно (50—70%) размер в 0,5—2,5 см. Максимальный размер кристаллов 5—7 см, более крупные (до 12—30 см) являются параллельными сростками.

Реальная частота встречаемости простых форм на кристаллах ромбической серы несколько отличается от теоретической и, будучи заметно различной для месторождений разных генетических типов, имеет типоморфное значение. Важность форм в порядке уменьшения по типам месторождений такова:

метасоматические — (111), (113), (011), (001), (115), (110);
выполнения (гидрогенные) — (111), (113), (001), (011);
выполнения (аэрогенные) — (111), (011), (113), (001) и т. п.

Различна также комбинационная частота форм и устойчивость по месторождениям.

Облик кристаллов серы преимущественно удлиненный, таблитчатый и изометричный, реже брусковидный (анизометрич-

* По всей работе фигурные скобки символов простых форм заменены круглыми по техническим причинам.

ный). Габитус усеченнодипирамидальный, дипирамидальный, пинакоидальный, иногда псевдотетраэдрический и призматический. Изометричные и удлиненные кристаллы часто битуминозные, в то же время таблитчатые всегда свободны от примесей битумов. Это позволяет связать изменение облика и габитуса кристаллов с влиянием поверхностно-активных веществ нефтяного типа.

Для кристаллов серы из экзогенных месторождений, особенно связанных с преобразованием битумов, весьма характерно проявление псевдотетраэдричности, понижающее морфологическую симметрию до ромбически-аксиальной по сравнению со структурой ромбически-планаксиальной. Это явление гипоморфии, проявляющееся иногда в характере штриховки и фигур травления, является результатом воздействия на симметрию растущего кристалла симметрии активной среды высокомолекулярных углеводородов.

Двойники серы известны лишь в Предкарпатских и Сицилийских месторождениях и не характерны для других регионов. Реализуются все возможные законы двойникования с общей гранью (hk0) — группы $2'mm^3$ [двойники по (101) и (011)] и $2^3mm'$ [двойники по (110)] и только один с общей гранью (hkl) — группа m^3 [двойники по (111) и (211)].

Скульптуры роста представлены линиями слоев роста, субиндавидами с гранными краями, вициналями, следами срастания параллельных субиндивидов, комбинационной и вициналь ной штриховкой. На вулканогенной сере иногда обнаруживаются спиральные формы. Характерными особенностями скульптур можно считать следующие: появление их только на главных, наибольших по площади гранях; сложение криволинейных фигур из множества мелких прямолинейных участков; параллельность прямых линий наиболее плотным рядом решетки — ребрам (011):(113); (111):(113); (001):(011) и др.; зарождение скульптур у ребер и вершин кристалла, а также у дефектов на гранях значительная (десятки и сотни μk) толщина слоев роста; типоморфные различия скульптур роста на кристаллах из разных месторождений. Развитие гранных скульптур роста иногда приводит к образованию своеобразных кривогранных кристаллов серы.

На всех месторождениях широко распространены скелетные кристаллы серы. Наиболее обычны внешние скелеты в виде разорванных скелетов —«вершинников», каркасных реберных форм, рамок, футляров. Внутренние скелеты представлены исключительно положительными гранными пучками в комбинации с отрицательными плоскогранными пирамидальными воронками.

Своеобразной разновидностью внутренних скелетов являются параллельные сростки, субиндивиды которых обычно срастаются по плоскостям (110), (100), (001) и (011). По морфологи-

ческим особенностям выделяются четыре типа параллельных сростков: а) сростки, по форме приближающиеся к блокированным монокристаллам; б) сростки двух четко индивидуализированных кристаллов; в) параллельные мозаичные сростки множества одинаковых по величине субиндивидов; г) полисинтетические сростки.

Кристаллы серы очень чутко реагируют на направление силы тяжести. Искажение формы заключается в том, что на обращенной вверх половине кристалла горизонтальные грани и грани, наклоненные под малым углом к горизонтали, растут быстрее и постепенно зарастают, что дает возможность крутым граням приобретать значительный размер и «заострять» кристалл вверх. По этим особенностям можно с точностью до 5—10° восстановить положение вертикали во время минералообразования.

Зональность кристаллов обусловлена, как правило, неравномерным во времени поглощением битумной примеси. С течением времени зональность исчезает благодаря выравниванию концентрации битума в теле кристалла. Более устойчива зональность, оттененная твердыми минеральными частицами. Характерен преимущественный захват битуминозного вещества вершинами и ребрами кристаллов, а минеральных частиц — гранями.

Часто кристаллы серы содержат включения кальцита, целестина, барита, гипса и др. минералов. Обычно присутствие жидких включений, занимающих 1—2%, иногда до 10—15% объема кристалла. Состав раствора во включениях шорсуйской серы (в г/л): $K^+ + Na^+$ — 14,689; Ca^{2+} — 5,935; Mg^{2+} — 0,784; $Fe^{2+} + Fe^{3+}$ — 0,037; Cl^- — 21,171; SO_4^{2-} — 7,338; HCO_3^- — 11,301; $\Sigma_{a+к}$ =60,921; pH 7—7,5, присутствуют H_2S, CO_2, Sr, Ba. Близкий состав имеют включения в кристаллах из других экзогенных месторождений и современные сероотлагающие растворы.

4. Зарождение, рост и изменение кристаллов серы

Результаты исследований морфологии реальных кристаллов серы и наблюдения над современным серообразованием проливают некоторый свет на онтогению ее индивидов: зарождение, рост, изменение.

В экзогенных условиях окисление сероводорода происходит в результате жизнедеятельности тиобактерий, и здесь мы сталкиваемся со своеобразным биологическим способом зарождения кристаллов, механизм которого таков.

Клетки тиобактерий Thiobacillus thioparus, имеющие размер не более 1,2×0,3×0,7 мк, окисляют сероводород до элементарной серы, используя освободившуюся при этом энергию (около 49 ккал) для ассимиляции углекислоты. Образовавшаяся сера не накапливается в клетке тиобактерии, а в виде субмикроско-

ции могут быть: воздействие нефти, растворяющей серу, изменение давления, снятие внутренних напряжений в первично неустойчивой мелкозернистой системе с большим запасом свободной поверхностной энергии и др.

6. Карбонаты серных месторождений

Карбонаты на серных месторождениях составляют от 20 до 40% всего объема эпигенетической минерализации. Среди них ведущее место принадлежит кальциту, а на месторождениях с магнезиальными вмещающими породами — арагониту. На ряде месторождений обнаружены стронцианит, смитсонит, малахит, родохрозит, являющиеся акцессорными.

Кальцит. Содержит изоморфные примеси MgO (0,37—0,75%), BaO (до 0,07%), SrO (0,14—0,92%), MnO (0,37—0,77%) и внеструктурные SiO_2 (0,08—0,20%), Cu, Ni, Sn, Ag, Ti, V, Zr, P (не более 0,0n%). Кальцит из Предкарпатских месторождений отличается наиболее высоким содержанием стронция. Кристаллы бесцветные, белые, реже желтоватые (примесь Mn) и черные (примесь битумов). Уд. вес 2,673—2,757. Твердость 165 кг/мм² на $(21\bar{3}1)$ и 184 кг/мм² на $(10\bar{1}1)$, $K_н = 1{,}12$. У желтых разностей несколько повышен показатель преломления ($n_m = 1{,}662$). Габитус кристаллов скаленоэдрический с формами $(6'7'\bar{1}3'2)$, $(5'5'\bar{1}0'2)$, $(10\bar{7}1)$, $(70\bar{7}4)$, $(16'4'\bar{2}0'1)$ в Роздоле и $(\bar{2}131)$, $(32\bar{5}1)$, $(10\bar{1}1)$, $(404\bar{1})$ в Шорсу или ромбоэдрический с формами $(606\bar{1})$, $(10\bar{1}0)$ в Роздоле, $(044\bar{5})$ в Трускавце, $(\bar{2}021)$, $(1'\bar{1}0'1'11)$, $(10\bar{1}1)$, $(\bar{1}012)$, $(\bar{2}021)$ в Шорсу. Обычно кристаллы несут четкие следы травления. Агрегаты зернистые, друзы и друзовые корки, поперечношестоватые I рода, натечные (сталактиты, нити, занавеси), горизонтальные пленки и перегородки, выкристаллизовавшиеся на поверхности раствора. Последние два типа агрегатов являются прекрасными минералогическими отвесами и уровнями.

Арагонит. Изоморфные примеси MgO (до 0,34%), BaO (до 0,13%), SrO (1,08—1,56%), Mn (0,00n), иногда Pb, внеструктурные Cu, Al, Fe, Ti, Si, Ni. Цвет белый, очень редко медово-желтый и коричневато-желтый. Уд. вес 2,926—2,948, повышается с повышением содержания SrO. Твердость 140 кг/мм² на (001) и 144 на (110), $K_н = 1{,}02$. У наиболее стронциевых разностей несколько понижаются показатели преломления ($n_g = 1{,}681$; $n_p = 1{,}527$). Кристаллы арагонита на всех серных месторождениях имеют псевдогексагонально-призматический габитус и являются двойниками либо тройниками прорастания с общей плоскостью (110). Призмы ограничены формами (010), (110) и (001). Размер от 2 до 18 мм, удлинение 1—2 у короткопризматических и 2,5—8,5 у длиннопризматических. С увеличением удлинения по (001) закономерно повышается содержание SrO.

Наиболее обычными агрегатами являются друзы, кристаллов, почковидные сферолиты второго типа по Д. П. Григорьеву, сферолитовые корки, очень редко (Померки) наблюдаются зернистые агрегаты.

Арагонит на серных месторождениях довольно устойчив и редко трансформируется в кальцит. Стабилизирующую роль играют ионы Sr^{2+}, входящие в решетку арагонита и препятствующие повороту групп $[CO_3]^{2-}$ на угол 30° до положения, которое последние занимают в структуре кальцита.

7. Сульфаты серных месторождений

Сульфаты распространены на всех серных месторождениях (3—10% минерального состава серных руд) и представлены преимущественно минералами Sr, Ba и Ca.

Целестин. Химический состав подвержен значительным колебаниям. Целестины из Шорсу и Гаурдака отличаются высоким (6,77—11,45%) содержанием CaO, каракумские — BaO (до 31,65%). В Предкарпатских целестинах содержание CaO и BaO не превышает 1%, отношение CaO/BaO колеблется от 0,17 до 19. Иногда в решетку целестина изоморфно входит Ra ($7—8\times10^{-8}$%), обуславливающий слабую радиоактивность кристаллов. Внеструктурные примеси — Mn, Ti, Zr, Cu, Ni, V. В жидких включениях часто содержится осмоленный, средний или маслянистый битум. Кристаллы обычно бесцветные, реже желтоватые, зеленоватые, грязно-серые, голубые. Голубая окраска характерна лишь для радиактивных кристаллов и связана с субстрактивным созданием дефектных F-центров поглощения в результате радиоактивного излучения. Уд. вес 3,65—3,975. Твердость 128 кг/мм². Показатель преломления заметно отличается от теоретического лишь у баритоцелестина ($n_g = 1{,}635$; $n_p = 1{,}623$). Кристаллы призматические, удлиненные по [100], реже по [010], иногда изометричные и таблитчатые. Наиболее обычные простые формы: (001), (011), (110), (104), (102), (101), (100), (010), (111), (122), (210). Кристаллы целестина обычно подвержены сильному расщеплению вплоть до образования сферолитов. Специальное исследование расщепленных кристаллов (Юшкин, 1966) позволило определить причину этого явления в расклинивающем действии механических частиц, создающих зону деформации в растущем кристалле на уровне включений. Агрегаты: сферолиты, образовавшиеся в результате расщепления кристаллов, сферолитовые корки, друзы, натечные агрегаты, горизонтальные пленки и перегородки.

Барит. Содержание изоморфных примесей SrO, CaO и MgO редко превышает 1%, внеструктурные примеси — Fe, Si, Al, Ti, Cu. Цвет молочно-белый, грязновато-серый, светло-коричневый, часто кристаллы бесцветны. Уд. вес 4,386—4,487. Кристал-

лы призматические, удлиненные по [100], таблитчатые по [001], иногда удлиненные по [010]. Обычные простые формы: (001), (110), (011), (010), (104), (102), (101), (100), (111), (112), (120), (122). Агрегаты сходны с агрегатом целестина.

Гипс. Выделяется два типа парагенного сере гипса: а) образовавшийся в результате перекристаллизации вмещающих серу гипсоангидритов сероотлагающими растворами и б) отложившийся вместе с серой в минерализационных полостях. Содержание примесей незначительно: SrO — до 0,10%, BaO — до 0,01%, MgO — до 0,05%, микропримеси — Al, Si, Ti, V, Mn, Fe, Cu. Кристаллы пластинчатые, реже удлиненные призматические образованы формами (010), (110), (111), иногда двойники по (100).

8. Малораспространенные минералы

Описанные в этой главе минералы присутствуют в весьма незначительных количествах и обычно составляют менее 1% общего объема эпигенетической минерализации (пирит, галенит, сфалерит, гауэрит, кварц, халцедон, кварцин, опал, меланофлогит, флюорит, селлаит, галит).

Более обычны органические минералы. Они представляют собою либо продукты анаэробного окисления нефти (являются членами ряда нефть → мальты → асфальты → асфальтиты), либо продукты дегазации нефти, сопровождающейся кристаллизацией высокомолекулярных соединений (озокерит). Характеризуются повышенным, часто до предельного, содержанием серы. В верхних горизонтах месторождений переходят в оксикериты, гуминокериты и хорсанные озокериты.

9. Зональность серных тел и последовательность отложения минералов

Зональность серных тел более или менее четко выражена лишь в месторождениях метасоматического типа. Различается: а) зональность по простиранию и падению, характеризующаяся сменой от периферии тел к контакту гипсовой, фронтальной серно-гипсовой и центральной целестин-кальцит-серной зон; б) зональность по мощности, отражающая зональность первого типа и, кроме того, характеризующаяся повышением содержания целестина от кровли к подошве тел с параллельным уменьшением содержания барита; в) зональность многостадийного минералообразования.

В наиболее типичных месторождениях всех сероносных провинций изучена последовательность отложения минералов и выявлен ряд общих закономерностей в эволюции минералообразования. В истории разных месторождений фиксируется до 5—8 стадий минерализации, причем наиболее продуктивными

были серные и кальцитовые (или арагонитовые) стадии. Во всех метасоматических месторождениях серы формирование парагенезиса начинается серной стадией, сопровождаясь перекристаллизацией вмещающих гипсо-ангидритов. В месторождениях типа выполнения начальная стадия может быть самой различной. Наиболее обычная последовательность смены стадий во времени: серная стадия → кальцитовая или араганитовая → серная. Целестиновая и барит-целестиновые стадии всегда сменяются серными и никогда не граничат с карбонатными. Пирит и сульфиды в метасоматических месторождениях отлагаются во время смены серной стадии минерализации целестиновой или в начальные моменты последней. В гидрогенных месторождениях типа выполнения их отложение предшествует отложению карбонатов, в этом случае нередко формируются значительные концентрации сульфидов. Конечные моменты целестиновой или барит-целестиновой стадии характеризуются отложением гипса; в эту же стадию отлагаются окислы кремния, обычно в последовательности: халцедон → кварцин → кристаллический кварц. Флюорит и селлаит кристаллизуются вместе с кальцитом.

10. Формирование минерального парагенезиса экзогенных месторождений серы

Основное внимание в этой главе уделено минералогенезису на месторождениях метасоматического типа, так как он менее изучен, а метасоматические месторождения являются основным промышленным типом, дающим около 90% всей мировой добычи серы.

Метасоматические месторождения, как показал А. С. Соколов, размещаются в областях сочленения поднятий с прогибами, приурочиваясь к положительным тектоническим структурам с разрушенным сводом и локализуясь в ослабленных их частях. Сера и парагенные ей минералы метасоматически замещают гипс, и особенно интенсивно — линзы, гнезда и включения гипса в пластах карбонатных пород. Расчет баланса вещества показывает, что в процессе метасоматоза происходит общий вынос компонентов (около 20%), при этом благодаря значительной потере кислорода (26—44%) сероносная порода становится более восстановленной. В результате растворения сульфатов выносятся Ca и Mg, привносится часть серы (26—44%), стронций, углерод, связанный в карбонаты.

О характере сероотлагающих растворов можно судить как по целому ряду косвенных геолого-минералогических данных, так и по результатам непосредственного их изучения в жидких включениях и на участках современного серообразования. Они являются жидкими водными холодными растворами с относительной плотностью воды от —1,5 до +1 γ (относительно мос-

ковского стандарта). Ионный состав довольно пестр, но главными компонентами всегда являются катионы Mg^{2+}, Ca^{2+}, K^+, Na^+ с преобладанием Na^+ и анионы Cl^-, SO_4^{2-}, HCO_3^- с преобладанием Cl^- или SO_4^{2-}. В повышенных количествах присутствуют Sr, Ba, Fe, Si, B, Br, J, U, Ra, V, Pb, Zn, Ni, F и др. Минерализация меняется от 10 до 180 г/л в Шорсу и Гаурдаке, в Предкарпатье более низкая — от 0,5 до 5, реже до 150 г/л (Тарнобжег). Растворенные и свободные газы: H_2S (120—1455 мг/л) низшие гомологи ряда предельных углеводородов от метана до пентана, иногда соединения Se и As. Характерно высокое содержание коллоидных частиц серы, присутствие глинистой взвеси, нефтяной эмульсии. Активная жизнедеятельная микрофлора представлена сульфатредуцирующими и тионовокислыми бактериями (количество клеток от 100 до 100 000 в 1 $см^3$ раствора). Окислительно-восстановительный потенциал от +230 до —200 мв. (rH_2=6—21), pH=6,8—7,8.

Наши данные подтверждают предположение А. С. Уклонского и А. С. Соколова о связи сероотлагающих растворов с «нефтяными» водами и о формировании парагенезиса серы в зоне взаимодействия сероводородных хлоридных щелочноземельно-натриевых рассолов, являющихся контурными водами нефтяных залежей, с кислородосодержащими сульфатными водами. От степени смешения этих типов растворов зависит характер формирующейся минерализации. Следовательно, на процесс метасоматоза, в чистом виде характеризующийся взаимодействием смешанных вод с сульфатно-карбонатными породами, накладываются реакции между компонентами вод окислительной и восстановительной обстановки на возникающем в результате их контактирования окислительно-восстановительном барьере.

Самородная сера является продуктом окисления сероводорода. Генезис последнего, как и большинство предыдущих исследователей, мы связываем с редукцией сульфатов при окислении углеводородов, но в качестве обязательных условий рассматриваем редукцию **растворенных** сульфатов (ион SO_4^{2-}) и **биохимическое** окисление. Основным источником сероводорода являются сульфаты замещаемых серой пород, часть серы привносится инфильтрационными водами в виде сульфатного иона и нефтяными водами в виде сероводорода. Сульфатредукция протекает при участии Vibrio desulfuricans по гетеротрофной, реже по автотрофной схемам.

Реакции образования и окисления сероводорода часто совмещаются пространственно и хронологически, так как поступающий с инфильтрационными водами кислород в первую очередь идет и полностью расходуется на окисление H_2S до серы. Другие компоненты системы продолжают находиться в восстановительных условиях и участвовать в реакциях восстановления.

Практически из растворов с rH_2 от 10 до 20 мы наблюдаем отложение серы с одновременно протекающей сульфатредукцией. При $rH_2 < 10$ интенсивно образуется сероводород, но его окисления не происходит, при $rH_2 \gg 20$ может происходить лишь окисление сероводорода.

Отложение **карбонатов** объясняется тем, что в результате сульфатредукции в минералообразующих растворах генерируется большое количество углекислоты, переходящей в гидрокарбонатный ион HCO_3^-, и в то же время создается избыток катионов Ca^{2+}, ранее связанных с SO_4^{2-}. Пересыщение раствора или нарушение карбонатного равновесия могут вызвать кристаллизацию кальцита или арагонита. Как показывает анализ состава растворов и наблюдения над современным минералообразованием, наибольшую тенденцию к отложению карбонатов кальция имеют хлоридные натриевые рассолы с минерализацией более 50 г/л и rH_2 менее 10, то есть носящие более восстановительный характер, чем сероотлагающие. Отсюда становится понятной серно-кальцитовая зональность выполнения полостей. Интенсификаторами образования арагонита являются ионы Mg^{2+}, но не Sr^{2+}, как считалось ранее. При $Mg/Ca < 1$ отлагается только кальцит, при $Mg/Ca > 3{,}5$ — арагонит, при промежуточных отношениях — кальцит + арагонит.

Отложение сульфатов стронция, бария и кальция в зоне формирующегося серного месторождения происходит по схеме: Me^{2+} (хлориди. рассолы) $+ SO_4^{2-}$ (сульф. воды) $= MeSO_4$. Перенос Sr и Ba осуществляется в виде хлоридов, что подтверждается геохимическими и экспериментальными данными. Радий привносится хлоридными растворами и соосаждается со стронцием в виде $(Sr, Ra)SO_4$.

Сероводород восстанавливает металлы, привносимые инфильтрационными водами в сульфатной или карбонатной форме, до **сульфидов**, обуславливая кристаллизацию в парагенезисе с серой пирита, галенита, сфалерита, гауэрита и т. п. На привносимые U, V, Se сероводород также оказывает осаждающее влияние, переводя их в более восстановительные нерастворимые соединения. Фтор и кремний привносятся хлоридными натриевыми рассолами, нейтрализация которых сульфатными водами вызывает кристаллизацию флюорита и селлаита, кварца, халцедона, опала.

Установлено, что при изменении обстановки минералообразующих растворов от окислительной к резко восстановительной, кристаллизация минералов сменяется в следующей последовательности: барит → целестин → сульфиды Fe, Pb, Zn, Mn → кремнезем → сера → кальцит (арагонит) → стронцианит → флюорит. Этот ряд хорошо согласуется с наблюдениями над современным минералообразованием и объясняет порядок смены стадий минерализации в месторождениях.

Специальные исследования, проведенные с целью определения времени серообразования, позволили сделать вывод, что все запасы серы экзогенных месторождений накопились в кайнозойскую эру, реже в верхнетретичное (неогеновое) и преимущественно в ее четвертичное время. Известно, что вулканогенные серные месторождения также связаны с четвертичным вулканизмом, таким образом, серонакопление является характернейшей и отличительной чертой минерагенетического облика кайнозойской эры.

11. Некоторые вопросы практического использования минералогических данных

Результаты минералогического исследования парагенезиса самородной серы проливают свет на некоторые стороны формирования месторождений, их особенности, возраст, что является необходимым для выбора направления прогнозных, поисково-оценочных и разведочных работ. Они могут быть также использованы при разработке рациональных технологических схем переработки руд.

Особое внимание в работе отводится типоморфизму минералов. Установлено, что все типы месторождений довольно хорошо отличаются друг от друга как по парагенезису минералов, так и по их свойствам, причем наиболее четко эти отличия выражены особенностями элементов-примесей, изотопного состава, полиморфических модификаций, окраски и кристалломорфологии самородной серы.

Рассмотрен вопрос о комплексном использовании серных руд, которое рекомендуется вести в трех направлениях: а) по пути использования вмещающих серные залежи пород (стройматериалы); б) использования ценных компонентов самих руд (извлечение целестина из «хвостов», использование «хвостов» для производства цемента; в) использования ценных компонентов подземных вод и рудничных газов (извлечение J, B, Br, нейтрализация H_2S с получением серы, бальнеологическое значение).

Проанализированы минералогические критерии сероносности. Месторождения серы локализуются в определенных поясах, положение которых определяется зоной перехода от резко восстановительных условий к окислительным, вместе с эпигенетическими месторождениями других минералов (газов, нефти, озокерита, целестина, барита, минералов радиоактивных элементов, Cu, Se, V, сульфидов Fe, Pb, Zn). Выявление и картирование этого пояса парагенных сере месторождений является первым этапом прогнозирования. Во второй этап выявляется зона локализации серных месторождений в пределах этого пояса, обычно совпадающая с зоной наиболее резкого окислитель-

но-восстановительного контраста, а в третий — участки перспективной зоны, в которых реализуется формирование минерального парагенезиса серы. На возможность наличия таких участков может указать ряд минералогических признаков. Районы серных месторождений всегда отличаются аномальностью содержания H_2S в подземных водах, горных породах и атмосфере, поэтому целесообразно проведение газовой съемки. Сероводород, воздействия на железную «рубашку» глинистых частиц, переводит железо из окисного состояния в закисное и вблизи серных месторождений изменяет окраску красноцветов на эпигенетическую зеленую. На возможную сероносность структур указывает присутствие сернистой окисленной нефти, твердых битумов типа асфальтов и асфальтитов, озокерита, в зольном остатке их повышено содержание V, Ni, Co, Cu, U, Ga, Pb, Zn. Серные месторождения, как правило, окружены первичными ореолами рассеяния, в пределах которых наблюдаются эпигенетические проявления серы, кальцита, целестина, барита, кварца и его разновидностей, сульфидов, поэтому необходима крупномасштабная минералогическая съемка перспективных площадей с отражением не только видового состава, но и типоморфных особенностей эпигенетических минералов. Фронтальная зона предсерной перекристаллизации гипсо-ангидритов, окружающая серные месторождения, может быть выявлена по изотопному составу кристаллизационной воды гипсов, а также по изотопным соотношениям серы сульфатов и углерода карбонатов.

Конечно, использование минералогических критериев немыслимо без использования геологических данных и должно проводиться в совокупности с другими предпосылками сероносности.

Считаю своим долгом выразить благодарность руководству Коми филиала АН СССР и Института геологии за создание благоприятных для выполнения работы условий.

СПИСОК РАБОТ, В КОТОРЫХ ИЗЛОЖЕНЫ ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ДИССЕРТАЦИИ

1. **Юшкин Н. П.** О роли флотации в минералообразующих процессах. Зап. Всесоюзн. минер. об-ва, ч. 89, вып. 6, 1960, стр. 682—690.

2. **Юшкин Н. П.** Геологические особенности и генезис серных месторождений района Шор-Су (Узбекская ССР). Известия АН СССР. Сер. геологич., № 4, 1962, стр. 85—96.

3. **Яковлева Н. А.** и **Юшкин Н. П.** К вопросу о генезисе серного месторождения Шор-Су. Узбекский геол. ж-л., № 3, 1962, стр. 37—44.

4. **Юшкин Н. П.** Особенности современного отложения серы из подземных вод. Геохимия, № 12, 1962, стр. 1089—1093.

5. **Юшкин Н. П.** К геохимии стронция и бария в процессе сероотложения. Геохимия, № 12, 1962, стр. 1089—1093.

6. **Юшкин Н. П.** Минералогические отвесы и уровни на месторождении серы Шор-Су. Записки Всесоюзн. минер. об-ва, ч. 92, вып. 1, 1963, стр. 84—90.

7. **Юшкин Н. П.** Серные осыпи. Бюллетень Московского об-ва испыт. природы, отд. геологич., т. XXXVIII, вып. 4, 1963, стр. 101.

8. **Юшкин Н. П.** О перекристаллизации гипса сероотлагающими растворами. Зап. Всесоюзн. минер. об-ва, ч. 93, вып. 1, 1964, стр. 93—96.

9. **Юшкин Н. П.** О перспективах сероносности Южного Тимана. Промышленность горно-химического сырья и природных солей, вып. 1, 1964, стр. 1—4.

10. **Юшкин Н. П.** Нефтепоисковое значение самородной серы. Сб. «Геологические исследования на нефть и газ в Волго-Уральской области». ЦНИИТЭнефтегаз, 1964, стр. 39—52.

11. **Юшкин Н. П.** Особенности геологического строения и генезис Октябрьского месторождения самородной серы. Зап. Таджикского отд. Всесоюзн. минер. об-ва, вып. 2, 1964, стр. 121—137.

12. **Юшкин Н. П.** Минеральный состав серных руд Шорсуйского месторождения. Узбекский геологич. ж-л., № 6, 1964, стр. 30—38.

13. **Юшкин Н. П.** О книге М. В. Иванова «Роль микробиологических процессов в генезисе месторождений самородной серы». Литология и полезные ископаемые, № 1, 1965, стр. 134—136.

14. **Сребродольский Б. И.** и **Юшкин Н. П.** Определение твердости кристаллов самородной серы Шорсуйского и Роздольского месторождений. Минер. сб. Львовского гос. унив., № 18, вып. 4, 1964, стр. 437—439.

15. **Юшкин Н. П., Сребродольский Б. И.** К изучению состава жидких включений в кристаллах самородной серы. Минер. сб. Львовского гос. унив., № 19, вып. 2, 1965, стр. 229—235.

16. **Юшкин Н. П.** Возраст экзогенных месторождений самородной серы. Литология и полезные ископаемые, № 1, 1966, стр. 78—87.

17. **Юшкин Н. П.** Генетическая классификация месторождений самородной серы. Известия АН СССР, сер. геологич., № 2, стр. 94—103.

18. **Юшкин Н. П.** Морфология и рост расщепленных кристаллов целестина. Сб. «Генезис минеральных индивидов и агрегатов (онтогения минералов)». Изд-во «Наука», 1966, стр. 201—216.

Ц00759. Зак. № 2071. Тир. 240.

г. Сыктывкар. Республиканская типография Управления по печати при Совете Министров Коми АССР.