

Н. П. Ю Ш К И Н

**МИНЕРАЛОГИЯ
И ПАРАГЕНЕЗИС
САМОРОДНОЙ
СЕРЫ
В ЭКЗОГЕННЫХ
МЕСТОРОЖДЕНИЯХ**

Минералогия и парагенезис самородной серы в экзогенных месторождениях.
Юшкин Н. П. Изд-во «Наука», Ленингр. отд., Л., 1968, 1—187.

Книга является первой обобщающей монографией по минералогии самородной серы и парагенных ей минералов (кальцита, арагонита, целестина, барита, гипса, кварца и его разновидностей, пирита и др.). Основное внимание уделено самородной сере. Детально рассмотрена ее структура, химический состав, физические свойства, морфология, рост и изменение реальных кристаллов, морфология и онтогенез агрегатов, типоморфные особенности. На основании анализа состава и строения серы и парагенных ей минералов, изучения парагенетических соотношений минералов и зональности серных тел рассмотрена история минералогенезиса в месторождениях самородной серы, выяснены физико-химические особенности сероотлагающих растворов, высказаны соображения о генезисе месторождений. В заключение рассмотрены поисково-оценочные минералогические критерии на самородную серу.

В работе приведено 19 таблиц, 72 рисунка, библиография состоит из 286 наименований.

Ответственный редактор

д-р геол.-минер. наук проф. *И. И. ШАФРАНОВСКИЙ*

ПРЕДИСЛОВИЕ

Монография Н. П. Юшкина является плодом многолетних исследований, проводившихся с исключительной настойчивостью и целеустремленностью ее автором. Перед нами обширная обобщающая сводка, объединяющая литературные данные с результатами полевых и лабораторных работ автора. Нельзя не отметить чрезвычайно широкого, можно сказать всестороннего рассмотрения темы, разработанной Н. П. Юшкиным.

Вслед за общими сведениями мы знакомимся с детальнейшим анализом кристалломорфологических особенностей серы и сопутствующих ей минералов. Автор, являясь убежденным сторонником современного онтогенетического направления в минералогии, сумел блестяще применить новейшие подходы к выявлению тончайших деталей, освещающих процессы зарождения, развития и разрушения природных кристаллов и их агрегатов. Эти данные позволили ему перейти к развернутому обсуждению общих вопросов, касающихся формирования экзогенных месторождений серы.

Основываясь на своих исследованиях с учетом критически пересмотренных литературных данных, Н. П. Юшкин разработал генетическую классификацию месторождений серы, установил восемь типов ее парагенезисов, изучил типы зональности минералоотложения и т. д. Большое внимание уделяется им вопросам практического использования минералогических данных. Эти широкие и ценные обобщения уже получили высокую оценку и признание специалистов. Нельзя не отметить прекрасных иллюстраций, главным образом зарисовок, выполненных в большинстве случаев самим автором.

По полноте охвата темы и детальности ее разработки книга Н. П. Юшкина превосходит все то, что до сих пор имелось в литературе, посвященной минералогии серы.

Все вышесказанное позволяет нам с удовольствием рекомендовать читателю книгу Н. П. Юшкина.

Д-р геол.-минер. наук проф. *И. И. Шафрановский.*

ВВЕДЕНИЕ

Несмотря на большую литературу, посвященную самородной сере и сопутствующим ей минералам, минералогия серных месторождений остается далеко не изученной и требует дальнейших исследований.

В истории исследования минералогии серных месторождений можно выделить три периода: начальный (XVIII—XIX вв., включая первое десятилетие XX в.), предвоенный и послевоенный. Каждый из этих периодов отличается как определенным подходом к изучению минералов парагенезиса серы, так и определенными районами, привлекавшими наибольшее внимание минералогов.

Первые работы по минералогии серы принадлежат исследователям западноевропейских стран (Сицилия, Италия, Испания, Франция с колониями, Галиция). Немногим больше чем за столетие были с различной степенью детальности описаны все основные сопутствующие сере минералы, изучены состав, физические свойства и кристалломорфология серы как минерала (Dolomieu, 1788; Maravigna, 1938; Rath, 1875; Zepharowich* 1876; Nedzwiedzki, 1888; Sjogren, 1894; Calderon u. Tenxie, 1902; Stutzer, 1911; Kreutz, 1916, и мн. др.)- Кроме иностранных ученых, минералогию зарубежных серных месторождений по коллекциям изучали и некоторые русские минералоги. Так, в 1874 г. известный русский минералог-кристаллограф Н. И. Кокшаров тщательно измерил и описал несколько кристаллов серы из Сицилии, опубликовав результаты работы отдельной статьей, являющейся образцом кристаллографических описаний того времени (Кокшаров, 1874).

Изучение минералогии серы из русских месторождений было начато, лишь в начале XX в. в Минералогическом кабинете Московского университета под руководством В. И. Вернадского и имело преимущественно кристаллографическое направление.

Первые, очень краткие, работы по кристаллографии серы были опубликованы С. П. Поповым (1900, 1903) и А. О. Щкляревским (1903). В них приводится перечисление простых форм, встреченных на кристаллах серы из месторождений Крыма, Челекена и бывш. Келецкой губернии.

Более обширный кристаллографический материал опубликовал В. И. Вернадский (1903). В своей работе В. И. Вернадский коснулся и ряда общих вопросов, включив главы «О гемиздриии а-серы», «О простых формах и характере многогранников а-серы» и «Обзор простых форм а-серы». Эта прекрасная работа не потеряла своего кристаллографического значения до сих пор.

Краткие сведения по минералогии серы со Средней Волги приводит Н. А. Головкинский (1869), а из Приднестровья — М. Д. Сидоренко (1904).

К концу XIX—началу XX в. относится составление первых сводных работ, суммирующих все известные минералогические данные по сере

и парагенным ей минералам. Наиболее значительные из них: атлас кристаллографических форм В. Гольдшмидта (Goldschmidt, 1897), соответствующие главы в минералогической сводке по Европе С. Кальдерона (Calderon, 1910) и особенно обширная глава по сере в «Опыте описательной минералогии» В. И. Вернадского (1912). Зачатки современных представлений о генезисе серы даны в работах Г. Бишофа, Н. А. Головкинского, Г. Берга (Bischof, 1863; Головкинский, 1869; Berg, 1917, и др.).

Следует отметить, что характерной чертой этого начального периода является довольно тщательное исследование свойств отдельных минералов парагенезиса серы, но в отрыве от геологических данных, без учета изменений в ходе геологической истории. Исключение представляет, пожалуй, лишь работа В. И. Вернадского (1912), в которой резко выражен глубокий генетический подход к изучению минералов.

Тридцатые годы нашего столетия ознаменовались открытием и вовлечением в эксплуатацию большого числа новых месторождений, преимущественно в Советском Союзе (средневожские, ферганские, каракумские, дагестанские и др.) и США (сероносные кепроки соляных куполов Техаса и Луизианы). Естественно, что интерес минералогов переключился на эти новые неизученные месторождения. Наиболее интенсивные исследования проводились на советских месторождениях, и можно сказать, что центр исследований минерального парагенезиса серы в этот период переместился из Западной Европы в Советский Союз.

Минералогией Каракумских серных бугров заинтересовались такие выдающиеся минералоги, как А. Е. Ферсман и Д. И. Щербаков. Организованные ими экспедиции в этот труднодоступный район не только позволили собрать интересный минералогический материал, но и помогли наладить добычу первой советской серы. Заметим, что решением Первого всесоюзного совещания по геологии серы постановлено считать октябрь 1925 г. — время экспедиции А. Е. Ферсмана и Д. И. Щербакова в Каракумы — началом изучения серных месторождений и серной промышленности СССР (Мурзаев, 1964а). Минералогию целестина в Каракумах изучал П. М. Мурзаев (1932).

На ферганских месторождениях, преимущественно в Шорсу, весь этот период интенсивно работала школа ташкентских минералогов под руководством А. С. Уклонского. Ими опубликован целый ряд интересных работ (Уклонский, 1928, 1935, 1940, и др.; Слюсарева, 1932; Прянишников, 1932, 1934, и др.). Некоторые сведения по минералогии серы и арагонита из Шорсу приводит в своей заметке Д. И. Щербаков (1926). Кристаллография серы из Шорсу изучалась В. Ф. Алявдиным (1938).

Минералогией средневожских месторождений в той или иной мере занимались В. А. Изергин (1930), Б. П. Кротов (1935), Л. М. Миропольский (1935а, 1935б), П. М. Мурзаев (1937), С. К. Крылова (1936) и др. Минералогии месторождений Дагестана посвятил свою работу Д. П. Дробышев (1930), а крымским месторождениям — С. П. Попов (1938).

В довоенный период была в основном изучена также минералогия сероносных кепроков соляных куполов побережья Мексиканского залива в США (Brown, 1931, 1931; Barnes, 1933; Hanna and Wolf, 1934; Taylor, 1938, и др.).

В этот период вышло в свет довольно большое количество статей, содержащих результаты углубленных исследований отдельных свойств самородной серы: ее структуры (Warren a. Burwell, 1935; Burwell, 1937, и др.), кристалломорфологии (Mügge, 1920; Niggli, 1923; Sekanina, 1931, и др.), симметрии (Rosicki, 1923; Aminoff, 1927; Novak, 1930, и др.). Наиболее полные сводные работы представили В. И. Вернадский (1927), О. М. Шубникова (1940), А. С. Уклонский (1940). Генетические вопросы изложены в работах П. М. Татарина (1935), А. В. Данова (1936),

П. М. Мурзаева (1939), А. С. Уклонского (1940) и др. Следует особо подчеркнуть большое теоретическое и практическое значение монографии А. С. Уклонского «Парагенезис серы и нефти» (1940), в которой нашли отражение результаты всех работ, проделанных в этот период.

В послевоенный период наиболее интенсивные минералогические исследования серных месторождений снова проводятся в Советском Союзе. Вышли в свет интересные работы В. Д. Когана (1960, 1962а, 1962б и др.) по минералогии Гаурдакского месторождения, В. М. Будько (1958) — по Челекену. Нами продолжено исследование минералогии серных месторождений Ферганы (Юшкин, 1960, 1962б, 1962в, 1962г, 1963а, 1963б, 1963в, 1964а, 1964г, 1964д, 1966а, 1966г, 1966д, 1966е; Яковлева и Юшкин, 1962; Юшкин и Сребродольский, 1965; Сребродольский и Юшкин, 1965, 1966а, 1966б).

В 1945 г. А. С. Соколовым была обоснована перспективность на серу зоны сочленения юго-западной окраины Русской платформы и Предкарпатского краевого прогиба. Проведенные сразу же по его прогнозу поисковые и разведочные работы выявили в этом районе новый, крупнейший в мире сероносный район с целым рядом промышленных месторождений. Находясь недалеко от старого минералогического центра — Львова, этот район сразу же стал объектом интенсивных исследований львовских (Львовский университет) и московских (ГИГХС) минералогов.

Наиболее обширные и глубокие исследования минералогии предкарпатских серных месторождений проведены Е. К. Лазаренко (1947, 1960; Лазаренко и Сливко, 1958; Лазаренко и Сребродольский, 1959; Лазаренко, Габінет и Сливко, 1962), Б. И. Сребродольским (1960, 1961а, 1961б, 1962, 1963, 1964, 1965б, 1966 и др.), А. Г. Трухачевой (1955, 1960, 1963; Сахарова и Трухачева, 1959, и др.). Парагенезис серы и свойства отдельных минералов изучались многими исследователями (Дромашко, 1956; Бобровник, 1958; Соколов и Зайцева, 1958; Брандыбура, 1961; Роскош, 1962, 1963; Мерлич, Спитковская, Даценко, 1962; Мерлич, 1963; Мерлич и Даценко, 1964; Алексеенко и Архипова, 1963; Алексеенко, 1964; Бобровник и Сребродольский, 1965; Шайнюк, 1965; Никитенко, 1966, и др.).

За рубежом более или менее серьезные минералогические исследования проведены лишь в Польше, куда протягивается с территории Советского Союза пояс предкарпатских месторождений (Laszkiewicz, 1956, 1959; Morawiecki, Domaszewska, 1957; Czerminski, 1960; Pawlowski, 1958; Zlotowski, Straca, 1960). По другим сероносным провинциям отрывочные минералогические сведения можно найти лишь в геологических работах некоторых авторов (Gualtieri, 1949, 1959; Dessau a. oth., 1962 — по Сицилии; Thode a. oth., 1954; Goldmann, 1952; Feely a. Kulp, 1957 — по США).

Следует отметить появление в последние годы как в СССР, так и за рубежом интересных работ, посвященных изучению стабильных изотопов серы (например, Виноградов и др., 1961, 1964; Thode a. oth., 1954; Ault a. Kulp, 1959; Мурзаев, 1964б, 1965б, и др.), структуры серы (Abrahams, 1955; Köster, 1959), ее кристалломорфологии и физических свойств (Борисов и Засецкий, 1960; Уклонский и Акмаева, 1965; Kahler, 1961; Tokody, 1954, а также цитированные выше работы по месторождениям).

С 1953 г. А. С. Соколов опубликовал серию статей (Соколов, 1953, 1956, 1958а, 1958б, 1959 и др.) о геологических закономерностях строения и размещения экзогенных месторождений серы. В них обобщен огромный фактический материал, накопленный за всю историю исследования серных месторождений, в том числе и некоторый материал по их минералогии. Работы А. С. Соколова имеют большое значение для выбора направления дальнейших исследований.

Несмотря на такой большой объем проведенных работ, минералогию месторождений самородной серы нельзя считать вполне изученной. Свойства и состав минералов, за исключением предкарпатских месторождений, изучены недостаточно глубоко, чтобы иметь более или менее полную их характеристику. Мало внимания уделено морфологии и онтогении минеральных индивидов и агрегатов, многое неясно и в видовом составе парагенезиса серы. Поэтому нет единого мнения и в вопросах минералогенезиса.

Основной целью настоящей работы является систематизация всех основных сведений по минералогии экзогенных месторождений серы, как полученных автором в течение многолетних исследований, так и собранных из многочисленных и часто очень редких изданий. Мы пытались отразить на примере парагенезиса серы те новые тенденции в генетической минералогии, которые оформились в основном благодаря трудам Д. П. Григорьева и И. И. Шафрановского и в которых заложены идеи о непрерывном, исторически направленном взаимодействии минерала и окружающей среды. Это позволило более обоснованно подойти к решению вопросов минералогенезиса и предложить ряд рабочих гипотез, которые, по нашему мнению, помогут развитию дальнейших целеустремленных исследований в области онтогении и филогении минералов парагенезиса серы.

В качестве объекта исследований выбран парагенезис серы в экзогенных месторождениях. Вопросы минералогии вмещающих пород, зоны окисления и вулканогенных месторождений в работе специально не рассматриваются, но материалы по ним, в том числе и новые, собранные автором, широко привлекаются для сравнения и выводов.

Исследование минералогии серных месторождений было начато нами в 1956 г. в тресте «Средазгеохимразведка» и затем продолжено в экспедиции «Химгеолнатурд» (1958—1961 гг.) и Институте геологии Коми филиала АН СССР (1961—1966 гг.). Исследования проводились в основном на среднеазиатских месторождениях (Шорсуйское, Камышбашинское, Лякканское, Октябрьское, Чимионское, Чангырташское), а также на некоторых месторождениях Предкарпатья (1963, 1966 гг.) и Восточноевропейской провинции (1963 г.). Минералогия других месторождений, особенно зарубежных, изучалась по богатым минералогическим коллекциям музея Ленинградского горного института, Минералогического музея АН СССР, Геологического музея им. Ф. Н. Чернышева и др. Интересные минералогические коллекции по отдельным месторождениям передали нам Г. М. Власов (вулканогенные месторождения Курильских островов и Камчатки), М. В. Иванов (красноводские, средневожские, каракумские, курильские, камчатские месторождения), С. А. Климова и М. К. Пинчук (ферганские месторождения), И. С. Лазарев (Гаурдакское месторождение), Г. И. Онищенко (ферганские и Гаурдакское месторождения), А. И. Отрешко (средневожские месторождения), Б. И. Сребродольский (предкарпатские месторождения).

В процессе работы над книгой существенная методическая помощь была оказана проф. Д. П. Григорьевым, проф. И. И. Шафрановским (ЛГИ), д-ром геол.-минер. наук А. С. Соколовым (ГИГХС), академиком АН УзССР А. С. Уклонским (Ташкентский политехнический институт), д-ром биол. наук М. В. Ивановым (Институт микробиологии АН СССР) и канд. геол.-минер. наук Б. И. Сребродольским (Львовский университет). Проф. И. И. Шафрановский взял также на себя нелегкий труд по редактированию этой книги.

Много ценных советов и указаний было получено от сотрудников научно-исследовательских институтов и производственных организаций — И. И. Алексеенко, В. Ф. Алявдина, Н. Т. Виниченко-Уклонской, Г. М. Власова, В. М. Глущенко, Н. М. Даценко, Г. И. Каравайко,

С. М. Корневского, И. С. Лазарева, В. А. Мокшевского, А. И. Отрешко, М. Г. Перцовича, Н. С. Скибы, В. И. Степанова, В. П. Федорчука, Н. А. Яковлевой. Большую помощь в изучении радиоактивности образцов целестина и изотопного состава серы оказал акад. А. П. Виноградов.

Аналитические работы выполнены в основном в лабораториях Института геологии Коми филиала АН СССР В. В. Беляевым, Т. И. Ивановой, Г. А. Марковой, Л. П. Павловым, И. А. Репиной, И. В. Чулковой, Л. А. Юшкиной, Г. Е. Юшковой.

Приношу свою глубокую благодарность всем перечисленным товарищам, оказавшим большую помощь в этой работе, а также руководству Коми филиала АН СССР и Института геологии, создавшему благоприятные условия для ее выполнения.

Глава I

ГЕНЕТИЧЕСКИЕ ТИПЫ МЕСТОРОЖДЕНИЙ САМОРОДНОЙ СЕРЫ

Высокая подвижность серы в природных геохимических процессах и ее способность соединяться почти со всеми химическими элементами обуславливают формирование самых различных генетических типов серных месторождений. Это свойство серы и заставило нас специально заняться вопросами классификации серных месторождений и разработать вариант, основанный на генетическом принципе, учитывающий морфологию рудных залежей, характер вмещающих пород, парагенезис серы и промышленное значение месторождений (Юшкин, 1963б, 1966в).

Предложенная классификация приводится в табл. 1 с краткой характеристикой отдельных типов месторождений и общими схемами геохимических процессов, протекающих при их формировании.

Следует иметь в виду, что экзогенные месторождения самородной серы, локализованные в осадочных породах, играют главнейшую роль в серной промышленности, так как они заключают более 90% мировых запасов серы и дают около 95% добычи (Соколов, 1958а, 1958б). Среди них наиболее продуктивны месторождения метасоматического по гипсу типа, особенно пластовые месторождения платформенных областей и кепроки соляных куполов. Незначительная добыча серы ведется из месторождений типа выполнения, прочие типы имеют весьма ограниченное значение. Такая резко выраженная неравномерность распределения самородной серы между различными типами месторождений еще раз подчеркивает актуальность проведения исследований типоморфизма минералов серных руд.

Глава II

ПАРАГЕНЕЗИС САМОРОДНОЙ СЕРЫ

На всех экзогенных месторождениях самородной серы можно выделить три группы минеральных парагенезисов: 1) седиментационно-диагенетический комплекс минералов вмещающих пород, 2) парагенезис минералов, сформировавшихся в процессе серообразования, и 3) парагенезис минералов зоны окисления серных руд.

Рассмотрим кратко эти парагенезисы на примере Шорсуйского месторождения в Средней Азии.

Минеральный состав серных руд этого месторождения представлен 69 минералами (табл. 2) и сформирован тремя геохимическими процессами, последовательно сменявшими друг друга.

Седиментогенез и диагенез обусловили отложение осадков и превращение их в горные породы (доломитизированные известняки и мергели). Этим процессам обязан своим происхождением наиболее обширный комплекс из 39 минералов (аутигенных и аллотигенных), полностью перешедший в серные руды. Минералы этого комплекса в серных рудах слагают реликты вмещающих пород, в которых заложены минерализованные полости, выполненные серой и парагенными ей минералами, а также находятся в виде минералов-«узников» в кристаллах серы, кальцита, арагонита и целестина. Их содержание в серных рудах повышается в два-три раза по сравнению с теми же породами, но не подвергшимися катагенным изменениям.

Катагенез — сложный комплекс геохимических и минералогических преобразований отгипсованных доломитизированных известняков и мергелей под воздействием подземных вод, связанных с нефтяными залежами, — привел в конечном итоге к растворению и выносу гипса из некоторых участков пластов, восстановлению сульфатного иона углеводородами нефти до сероводорода и последующего окисления сероводорода до элементарной серы. Эти процессы, детально охарактеризованные в ряде работ (Уклонский, 1940; Соколов, 1958б; Юшкин, 1962б, 1962в, 1962г; Яковлева и Юшкин, 1962), привели к метасоматическому отложению на месте растворенных зерен, включений, прожилок и пластов гипса самородной серы и комплекса парагенных ей минералов, сформировав серные залежи. Из 17 минералов, образованных этими процессами, к главным относятся лишь четыре — сера, кальцит, арагонит и целестин.

В результате процессов гипергенеза, главным из которых является сернокислотное выветривание, наложившихся на выведенные в зону интенсивного окисления (выше уровня подземных вод) участки серных залежей, образовался новый, весьма своеобразный парагенезис минералов зоны окисления, представленный 30 минералами. Это в основном опал, минералы группы квасцов, водосодержащие сульфаты двухвалентных металлов. Следует отметить, что минералы этого парагенезиса в серных рудах пользуются ограниченным распространением, локализуясь лишь в приповерхностных участках серных залежей, и на глубине более 3—4 м встречаются очень редко. Иногда они в виде новообразований появляются и на осушенных участках рудных тел, подготовленных к эксплуатации.

Подобные ассоциации минералов характерны и для других месторождений (Петров, 1955; Сребродольский, 1962; Юшкин, 1964б, 1964г).

Наибольший интерес представляют парагенные самородной сере минералы, так как изучение их состава, свойств и онтогенизиса может пролить свет на генезис месторождений и оказать помощь в их поисках. В экогенных серных месторождениях мира к настоящему времени обнаружено более 50 минералов, принадлежащих этому парагенезису, но только 14 из них характерны почти для всех месторождений (помечены курсивом), остальные встречаются редко или зафиксированы в единичных случаях:

Элементы

Сера самородная — S

Сульфиды

Пирит — FeS₂
Марказит — FeS₂
Галенит — PbS
Сфалерит — (Zn, Fe)S

Вюртцит — ZnS
Халькопирит — CuFeS₂
Ковеллит — CuS
Халькозин — Cu₂S

Энардит — Cu₃AsS₄
Реальгар — As₄S₄
Гауэрит — MnS₂
Патронит — VS₄ (?)

Генетические подразделения месторождений		Схема образования
тип	подтип	

ГРУППА ЭКЗОГЕННЫХ

Подгруппа сингене

Современные серосодержащие осадки.	С источником серы вне водоема.	Поступление сероводорода извне с водами источников или другими путями в водную массу водоема, окисление сероводорода окрашенными серобактериями или тиобактериями в водной массе водоема, накопление серы в донных осадках.
Древние сингенетические.	С источником серы внутри водоема.	Редукция сульфатов озерной или морской воды в иловых отложениях сульфатредуцирующими бактериями с образованием H_2S (часть H_2S образуется в результате гнилостных процессов), миграция сероводорода в поверхностные слои водоема и окисление его при участии истинных и тионовокислых бактерий, накопление серы в донных осадках. Схема образования, видимо, подобна подтипу с источником серы внутри водоема.

Подгруппа эпигене

Метасоматические по гипсу.	Складчатых областей.	Растворение сульфатов бессульфатными хлоридными натриевыми рассолами, связанными с нефтяными залежами, на крыльях раскрытых структур, редукция сульфатредуцирующими бактериями перешедшего в раствор сульфат-иона, окисление сероводорода кислородом инфильтрационных вод при участии тиобактерий, отложение серы на место растворенного гипса. Характерен некоторый привнос серы
	Платформенных областей.	Схема образования аналогична подтипу складчатых областей.

рождений самородной серы

Особенности строения и размещения	Примеры	Промышленное значение
-----------------------------------	---------	-----------------------

МЕСТОРОЖДЕНИЙ СЕРЫ

тических месторождений

Осадки озер с соленой высокоминерализованной водой, чаще всего в нефтеносных областях. Форма залежей линзообразная, мощность незначительная, содержание серы высокое.

Осадки грязевых озер и прибрежных частей некоторых заливов. Размер залежей невелик, содержание серы обычно невысокое, но иногда может достигать 35%.

Скопления земистой серы в виде тонких (мощностью до 15 см) пропластков и сферических конкрециеобразных стяжений. Локализуются в породах прибрежноморских, лагунных и озерных фаций. Месторождения прослежены на очень больших площадях.

Серное озеро в Куйбышевской обл., Киренаикские озера в Ливии (Айн-ез-Зуя и др.).

Соленое озеро в окрестностях Сольвычегодска, оз. Беловодь, оз. Балхаш, Тамбуканское озеро, побережье Бенгальского залива.

Ряд месторождений Красноводского района (Кукуртли, Бала-Ишсм, Айдинское, Бурунсу и др.), серные желваки района оз. Эйр в Австралии.

В ряде случаев имеют незначительное промышленное значение.

Промышленное значение ограничено.

Промышленного значения не имеют.

тических месторождений

Форма залежей пластовая или линзообразная, мощность 1—15 м, площадь не превышает 1 км². Среднее содержание серы 12—15%, достигает 90%. Обычно на месторождениях наблюдается несколько параллельных друг другу залежей. Месторождения размещаются в зоне сочленения поднятий с прогибами, заключающими хлоридные щелочноземельнонатриевые рассолы и скопления углеводородов, и приурочиваются к положительным тектоническим структурам с разрушенным сводом, локализуясь в ослабленных их частях.

Форма залежей пластовая и пластообразная. Отличается от предыдущего подтипа более высоким средним содержанием серы (около 25%), большой выдержанной мощностью, спокойным пологим залеганием. Приурочены к крыльям моноклинолей, опускающихся в сторону прогибов. Площадь залежей достигает 15—20 км².

Месторождения Ферганской субпровинции (Шорсу, Чангырташ), Гаурдакское, сицилийские месторождения.

Средневожские и предкарпатские.

Важный промышленный тип.

Важный промышленный тип.

Генетические подразделения месторождений		Схема образования
тип	подтип	
Оторванные от сероводородпроизводящих очагов месторождения (тип выполнения).	Кепроков соляных куполов.	Редукция гипсового кепрока сульфатредуцирующими бактериями в присутствии нефти с образованием сероводорода и кальцита, окисление сероводорода до серы, накопление серы в кальцитовом кепроке.
	Гидрогенный.	Сероводород внедряется в приповерхностную окислительную обстановку с глубинными нефтяными водами и окисляется поверхностными инфильтрационными водами до серы.
	Аэрогенный.	Миграция от уровня сероводородных вод к поверхности свободного сероводорода, окисление сероводорода кислородом воздуха до серы, накопление серы в приповерхностных частях проницаемых пород.
Разложения серосодержащих битумов.	Смешанный.	В реакциях серонакопления участвуют как газовые системы, так и растворы. Диффундирующий с глубин газообразный сероводород может встречаться со встречным потоком кислородсодержащих инфильтрационных вод и окисляться до элементарной серы и, наоборот, сероводородные воды при выходе их в зону окисления начинают дегазироваться, выделяющийся сероводород окисляется кислородом воздуха. Формирование может быть и более сложным, меняющимся во времени.
	—	Увеличение содержания серы в процессе стадийного анаэробного [нефти (0,03—5% S) → мальты (3—9% S) → асфальтиты (0,3—5,4% S) гильсониты, грэемиты (1—7,9% S)] окисления сернистой нефти или ее метаморфизма в зоне катагенеза [кериты (16,19% S) → антраксолиты (16,3% S)] или субаэрального выветривания [киры → оксикериты → гуминокериты (11,7% S)], выделение серы из раствора и образование кратковживущих мономинеральных скоплений.
Разложения сульфидов.	Эндогенных.	Неполное химическое или бактериальное окисление сульфидов с выделением элементарной серы.
	Экзогенных.	Условия образования аналогичны подтипу эндогенных.

Особенности строения и размещения	Примеры	Промышленное значение
<p>Сероносные залежи приурочены к нижней части карбонатной зоны кепрока, достигающей мощности в несколько десятков метров. Сера выполняет каверны, трещины и пропитывает известняки. Среднее содержание серы от 20 до 50%, площадь достигает нескольких тысяч квадратных метров.</p>	<p>Ряд небольших месторождений Урало-Эмбиской субпровинции, месторождения побережья Мексиканского залива (США).</p>	<p>То же.</p>
<p>Форма залежей линзообразная и неправильная, близкая к линзообразной. Сера выполняет поры, пустоты и трещины вмещающих пород. Содержание серы редко превышает 10%, залежи обычно невелики. Распространен этот подтип месторождений в нефтеносных районах и характеризуется теми же условиями размещения, что и подтип складчатых областей.</p>	<p>Шорсу (конгломератовые участки, горизонт «г»), Камышбашинское и Октябрьское в Ферганской субпровинции, Чекур-Кояшское в Крыму.</p>	<p>В ряде случаев имеют промышленное значение.</p>
<p>Форма залежей неправильная и линзообразная, сера выполняет поры и трещины вмещающих пород. Глубина залегания от поверхности до 5—10 м; ширина совпадает с мощностью крутопадающих проницаемых пластов и обычно не превышает 10 м; содержание серы 10—15%. Руды сильно окислены.</p>	<p>Шорсу (Трепеловый и Восточный участки).</p>	<p>Промышленное значение ограничено.</p>
<p>Форма залежей чаще всего неправильная, сложная: жилы, осерненные сопочные грязи, конусы грязевых вулканов.</p>	<p>Грязевые вулканы Айзичагыл в Нижнем Поволжье, Лок-Бутан, Ак-Патлаук, Калицкого и другие, в Туркмении, Газли, Каракумские серные бугры.</p>	<p>В ряде случаев имеют промышленное значение.</p>
<p>Концентрически зональные тела в песчаниках. В центре тел находятся битумы с серой, они окружены ореолом серосодержащего песчаника с малым количеством битума и зоной окисленной руды. Размер тел измеряется метрами, десятками метров.</p>	<p>Песчаники заунгузской толщи вдоль Унгузского чинка в Каракумах.</p>	<p>Промышленного значения не имеют.</p>
<p>Скопления землистой и кристаллической серы.</p>	<p>Невьяновский рудник на Урале, Нерчинские месторождения в Забайкалье.</p>	<p>Промышленное значение ограничено.</p>
<p>Скопления тонковкрашенной серы и конкреции.</p>	<p>Многочисленные находки землистой серы в спиритизированных породах.</p>	<p>Промышленного значения не имеют.</p>

Генетические подразделения месторождений		Схема образования
тип	подтип	

ГРУППА ВУЛКАНОГЕННЫХ

Излившиеся (серные потоки).		Жидкая расплавленная самородная сера изливается через жерло или боковые трещины вулканов при их извержении и застывает на склонах вулканических конусов в виде серных потоков.
Вулканических сублиматов.	—	Серу выносятся из вулканического очага через фумаролы и моффеты в виде паров, сернистого газа или сероводорода и отлагается непосредственно в кратерах вулканов, на их склонах или в ближайших окрестностях.
Вулканических гидротерм (замещения).	—	Серу выносятся в виде сероводорода и выделяется в элементарном виде при окислении последнего в результате взаимодействия сернистых терм с окружающими породами, преимущественно двуокиселевыми андезитами, их туфами и туфобрекчиями.
Вулканоогенно-осадочные.	—	Серу образуется также за счет окисления сероводорода, но его выделение происходит на дне кратерных озер и выделяющаяся сера захороняется в толще иловатых глинистых и песчано-глинистых осадков. Таким образом, схема формирования этих месторождений аналогична схеме формирования подтипа с источником серы вне водоема экзогенных месторождений, но источник сероводорода вулканоогенный.

Сульфаты

<i>Целестин</i> — $\text{Sr}[\text{SO}_4]$	Ангидрит — $\text{Ca}[\text{SO}_4]$	Гипс — $\text{Ca}[\text{SO}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
<i>Барит</i> — $\text{Ba}[\text{SO}_4]$	Англезит — $\text{Pb}[\text{SO}_4]$	Ярозит — $\text{KFe}_3^{++}[(\text{OH})_6](\text{SO}_4)_2$

Карбонаты

<i>Кальцит</i> — $\text{Ca}[\text{CO}_3]$	Стронцианит — $\text{Sr}[\text{CO}_3]$	Манганокальцит — $(\text{Ca}, \text{Mg})[\text{CO}_3]$
<i>Арагонит</i> — $\text{Ca}[\text{CO}_3]$	Сидерит — $\text{Fe}[\text{CO}_3]$	Смитсонит — $\text{Zn}[\text{CO}_3]$
	Родохрозит — $\text{Mn}[\text{CO}_3]$	

Оксиды

<i>Кварц</i> — SiO_2 и его минеральные разновидности и разновидности:	Гетит — FeOOH
<i>халцедон</i> — SiO_2	Гематит — Fe_2O_3
<i>кварцин</i> — SiO_2	Пирролизит — MnO_2
<i>лютецит</i> — SiO_2	Серванит — Sb_2O_3
<i>опал</i> — $\text{SiO}_2 + \text{aq}$	Валентинит — Sb_2O_3
<i>меланофлогит</i> — SiO_2	Псилоделан-вад — $m\text{MnO} \cdot \text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Фториды

Флюорит — CaF_2	Селлаит — MgF_2
--------------------------	--------------------------

Особенности строения и размещения	Примеры	Промышленное значение
СТОРОЖДЕНЕЙ СЕРЫ		
<p>Форма залежей неправильная, линзовидная; слои залежи чистой серой, не нуждающейся в очистке при промышленном использовании.</p>	<p>Ивосан на о. Хоккайдо.</p>	<p>В ряде случаев имеют промышленное значение.</p>
<p>Скопления серы имеют обычно тонкие корки и покровы до нескольких метров мощности, запасы невелики — до десятков тысяч тонн, извлечение серы высокое — 80—90%.</p>	<p>Многочисленные месторождения Чили, Перу, Японии, Индонезии, Курильских островов.</p>	<p>В ряде случаев имеют промышленное значение.</p>
<p>Залежи имеют форму неправильных тел, жил, часто форма залежей линзовидная и пластообразная. Широко развиты в месторождениях этого типа процессы вторичного изменения пород и образования метасоматических руд.</p>	<p>Месторождения вулканических конусов Тебенъкова и Баранского на Курилах, месторождение Еначо-Огуси в Японии, многочисленные месторождения в Южной Америке и Индонезии.</p>	<p>Важный промышленный тип.</p>
<p>Форма залежей линзовидная, размер до нескольких сотен метров поперечнике при мощности до 15—20 м.</p>	<p>Месторождения о. Кунашир (Курилы), Ветроваймское (Камчатка), Мацоу и Хоробец в Японии.</p>	<p>В ряде случаев имеют промышленное значение.</p>

ХлоридыГалит — NaCl Нашатырь — NH_4Cl Риннеит — $\text{K}_3\text{Na}[\text{FeCl}_6]$ Атакамит — $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ **Фосфаты**Вивианит — $\text{Fe}_3[\text{PO}_4]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ **Ванадаты**Карнотит — $\text{K}_2[\text{UO}_2|\text{VO}_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ Тюямунит — $\text{Ca}[\text{UO}_2|\text{VO}_4]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ **Бораты**Бура — $\text{Na}_2[\text{B}_2^{[4]}\text{B}_2^{[3]}\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ **Силикаты**Каламин — $\text{Zn}_4[(\text{OH})_2|\text{Si}_2\text{O}_7] \cdot \text{H}_2\text{O}$

Минералы глин (монтмориллонит, гидрослюда, каолин и др.)

Органические соединения

Битумы твердые (преимущественно типа озокерита), жидкие (мальты, нефти), газообразные.

Парагенезис серы вулканогенных месторождений еще более изобилен и насчитывает около 150 минералов, перечисленных и кратко описанных в работе С. И. Набоко (1959).

Минеральный состав серных руд Шорсуйского месторождения

Минералы	Минералообразующие процессы			
	седиментогенез и диагенез		формирование серного месторождения (катагенез)	окисление серного месторождения (гипергенез)
	аутигенные	аллотигенные		
Сера самородная			+++++	?
Медь самородная				
Галенит			?	
Сфалерит			+	
Пирит	+++		+++	
Галит			+	+++
Хромит		+		
Магнетит		++		
Ильменит		++		
Лейкоксен		++		
Кварц	+++	++++	++++	
Халцедон	+++		+++	
Опал	+++		+++	+++++
Кварци	+++		++	
Рутил		++		
Псиломелан-вад			++	
Гематит		++		
Гетит (лимонит)	+++		+++	+++
Кальцит	++++		++++	
Доломит	+++++			
Арагонит			+++	
Улексит	+			
Пробертит	+			
Ангидрит	++++			
Целестин	+++		++++	
Барит	+		?	
Полугидрат				+++
Гипс	+++++		++++	+++++
Алунит				+++++
Левинит				+++++
Игнатъевит				++
Ярозит				++++
Натрояррозит				+++
Кизерит				+++
Гексагидрит				+
Эпсомит				+++
Пиккерингит				++
Галотрихит				+++
Билинит				+
Тамаругит				+
Мендоцит				+++
Калинит				+++
Натриевые квасцы				+++
Калиевые квасцы				+++
Ферринарит				+
Мирабилит				++
Мелантерит				+
Шорсуит				+
Фторапатит	++	++		
Гранаты		+		
Циркон		+++		
Сфен		+		
Лейкофан		+		
Эшидот		+		
Турмалин	+++	+++		
Пироксены (не опред.)		+		
Диопсид		+		
Амфиболы (не опред.)		+		

Минералы	Минералообразующие процессы			
	седиментогенез и диагенез		формирование серного месторождения (катагенез)	окисление серного месторождения (гипергенез)
	аутигенные	аллотигенные		
Роговая обманка		+		
Мусковит		++		
Глаукоцит	+			
Биотит		+++		
Хлорит	+	+		
Минералы глины	+++++	+++++	+++	+++
Ортоклаз		+++		
Микроклин		+++		
Плагиоклазы		+++		
Серная кислота (свободная)				+++
Битумы (твердые, жидкие и газообразные)			+++++	

Примечание. +++++ — десятки процентов; ++++ — целые проценты; +++ — десятые доли процента; ++ — сотые доли процента; + — минералы встречаются крайне редко; ? — данные о наличии минерала приводятся в литературе, но нами он не встречен.

Перечень парагенных сере минералов, характерных для различных типов ее экзогенных и вулканогенных месторождений, приведен в табл. 3.

Представление о степени распространения отдельных минералов дает распределение их по рубрикам и место минерала в рубрике. Для ряда месторождений серы Советского Союза в табл. 4 дается количественное содержание главнейших минералов в серных рудах, включая как парагенные сере минералы, так и минералы седиментационно-диагенетического комплекса. Если же абстрагироваться от минералов вмещающих пород и рассматривать соотношение минералов в парагенном сере комплексе, то можно установить, что лишь четыре минерала — сера, кальцит, арагонит и целестин — составляют 98—99% всего парагенезиса, причем более 80% приходится на долю самородной серы и кальцита. Все другие минералы можно считать аксессуарными, в сумме они составляют только около 1%.

Таким образом, в формировании минерального парагенезиса самородной серы принимают участие главным образом минералы, построенные из серы, кислорода, кальция, стронция, кремния, органические минералы; в меньшей мере представлены минералы бария, магния, железа, марганца, свинца, цинка, меди, мышьяка, ртути, урана, ванадия, натрия, калия, хлора, фтора и фосфора.

Устанавливается довольно четкая разница в составе парагенезиса серы в различных типах месторождений. Особенно резко различаются по этому признаку экзогенные и вулканогенные месторождения (табл. 3). Все подтипы экзогенных метасоматических месторождений сходны по минеральному составу, но месторождения складчатых областей характеризуются несколько более обильным парагенезисом по сравнению с платформенными, что, видимо, связано с более интенсивной миграцией элементов в подвижных геосинклинальных условиях. Интересно отметить, что в месторождениях серы типа выполнения ее парагенезис резко различен в каждом подтипе. Так, гидрогенные месторождения сходны с метасоматическими, в аэрогенных парагенезис очень беден и представлен лишь серой и битумами, а в смешанных, гидрогенно-аэрогенных, кроме минера-

Парагенезис самородной серы в различных типах месторождений

Генетические подразделения месторождений		Минералы			
тип	подтип	главные	второстепенные	редко встречающиеся	очень редко встречающиеся

ЭКЗОГЕННЫЕ МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Сингенетические

Современные серо-содержащие осадки.	—	Кальцит, минералы глины, сера, гипс.	Терригенные минералы, доломит, гипс, сульфиды железа.		
Древние сингенетические.	—	Сера, кальцит, минералы глины.	Терригенные минералы, целестин, доломит, гипс, твердые битумы.		

Эпигенетические

Метасоматические по гипсу.	Складчатых областей.	Кальцит, сера, целестин, битумы (твердые, жидкие и газообразные).	Арагонит, гипс, кварц, опал, халцедон, пирит, минералы глины.	Флюорит, кварцин, барит, галит, псиломе-лан, галенит, сфалерит.	Стронцианит, реальгар, селлаит, карнитит, тюямунит, патронит.
	Платформенных областей.	Сера, кальцит, целестин, битумы, (твердые, жидкие и газообразные).	Гипс, арагонит, барит, кварц, халцедон, опал, кварцин, минералы глины (монтмориллонит, гидрослюда), пирит, гауэрит.	Родохрозит, манганокальцит, лютецит, амелист, марказит.	Вивианит, гидроге-матит, гидрогетит, мела-нофлогит.
	Кепроков соляных куполов.	Сера, кальцит, гипс, целестин.	Арагонит, барит, пирит, кварц, халцедон, битумы, минералы глины.	Стронцианит, гале-нит, сфалерит, гауэрит.	Сидерит, реальгар, халькопирит, гематит, смитсонит, халькозин, энаргит.
Типа выполнения.	Гидрогенный.	Сера, кальцит, целестин, битумы (твердые, жидкие, газообразные).	Флюорит, сфалерит, галенит.	Арагонит, гипс, ми-нералы глины.	Вюртцит, каламин, смитсонит.

Таблица 3 (продолжение)

Генетические подразделения месторождений		Минералы			
тип	подтип	главные	второстепенные	редко встречающиеся	очень редко встречающиеся
	Аэрогенный.	Сера.	Битумы, чаще твердые.		
	Смешанный.	Сера, кальцит, битумы (твердые, жидкие, газообразные).	Арагонит, гипс, пестин, ширит.	Халцедон.	Нашатырь, бура, атакамит, риннит.
Разложения серо-содержащих битумов.	—	Сера, битумы твердые (гильсонит, грэмит, антраксолиты, гуминокериты).			
Разложения сульфидов.	Эндогенных.	Сера, псиломелан, ярозит, гематит, халцедон, гетит, гипс, ширит.	Малахит, сульфаты железа, опал.	Арагонит, смитсонит, барит, англезит.	Сервантит, валентинит.
	Экзогенных.	Сера, гипс.			

ВУЛКАНОГЕННЫЕ МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Излившиеся (серные потоки).	—	Сера.			
Вулканические сублиматы.	—	Сера, опал, халцедон, ширит, гипс.	Тенорит, гематит, лимонит, марказит, галит, нашатырь, кальцит, тенардит, мирабилит, квасцы, эпсомит.	Лавренсит, атакамит, флюорит, криптогалит, арагонит, ангидрит, галотрихит, алуноген.	Магнетит, сассолин, авогадрит, барит, реальгар, аурипигмент.
Вулканических гидротерм (замещения).	—	Сера, опал, алунит, каолинит, ширит, марказит.	Кироварь, гипс, халцедон, флюорит, магнетит.	Барит, гидрослюда, монтмориллонит, галлуазит, лимонит.	Бассанит.
Вулканоогенно-осадочные.	—	Сера, каолинит, кварц, опал, кристобалит.	Галлуазит, монтмориллонит, гипс, барит.	Алунит, никкериингит.	Гематит, реальгар, аурипигмент.

Примечание. Минералы в каждой рубрике расположены примерно в порядке количественного убывания.

Средний минеральный состав (в %) руд экзогенных месторождений самородной серы
(по А. С. Соколову, 1958а, 1958б, с дополнениями автора)

Месторождения	Сера самородная	Кальцит	Доломит	Целестин	Гипс	Опал, халцедон	Пирит	Кварц
Шорсуйское, залежь «l-k» (мергелевая)	12.4	23.5	20.5	3.7	1.4	5.3	1.3	21.9
Шорсуйское, залежь «k» (известняково-доломитовая)	9.5	25.9	51.1	4.7	0.9	4.0	0.7	3.2
Гаурдакское	24.6	53.5	+	3.7	16.5	+	+	1.7
Туунтау	8.0	73.5	0.9	1.8	12.4	0.9	+	2.5
Водинское	13.6	36.0	21.6	2.5	15.1	+	+	11.2
Алексеевское	12.1	35.9	36.0	+	7.1	+	+	8.9
Роздольское	25.0	59.5	1.7	1.5	2.5	+	+	9.8
Язовское	25.0	64.5	2.7	1.6	0.6	+	+	9.8

Примечание. Знак плюс — минерал присутствует в незначительном количестве.

лов гидрогенных и аэрогенных месторождений, присутствуют и такие, как нашатырь, бура, атакамит, риннеит, обнаруженные, кроме них, лишь в вулканогенных образованиях. Это и понятно — большая часть месторождений выполнения гидрогенно-аэрогенного подтипа сформирована в процессе грязевого вулканизма, а в режиме вулканоидов много общего с истинными вулканами. Отличны друг от друга и подтипы месторождений разложения сульфидов: в образовавшихся за счет экзогенных сульфидов парагенезис очень прост — сера и сульфаты, в то время как окисление эндогенных сульфидов приводит к формированию весьма сложного минерального парагенезиса (Смирнов, 1936). Следовательно, уже по соотношению парагенных сере минералов в месторождениях можно приблизительно судить о принадлежности его к тому или другому генетическому типу.

По ассоциации серы с другими парагенными ей минералами можно выделить 8 главных типов парагенезисов серы: 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 (например, трускавецких); 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-окисно-сульфатный с сульфидами, характерный для всех других типов вулканогенных месторождений.

В последующих главах будет дано описание главных и более или менее часто встречающихся минералов парагенезиса серы по результатам наших исследований с широким привлечением литературных данных.

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА САМОРОДНОЙ СЕРЫ

В литературе описано большое количество полиморфических модификаций серы, однако существование некоторых из них вызывает сомнение. В природе сера известна в трех кристаллических модификациях (α -, β - и γ -серы), в аморфном (μ -серы), жидком и газообразном состояниях. Искусственно получены δ -серы (моноклинные?), ϵ -серы (тригональные), ξ -серы (тригональные?), π -серы, которые в природе не наблюдались. Детально изучена пока структура лишь двух модификаций природной серы: α - и β -серы (табл. 5).

Таблица 5

Природные кристаллические модификации самородной серы

Модификация	Сингония	Параметры элементарной ячейки				Удельный вес
		a_0	b_0	c_0	β	
α -Сера.	Ромбическая.	10.44	12.84	24.37	—	2.05
β -Сера.	Моноклинная.	10.92	10.98	11.04	96°44'	1.95
γ -Сера.	»	?	?	?	?	2.07

В природных условиях при обычном давлении и температуре не выше 96.6° С устойчивой является ромбическая α -серы. Моноклинные β -серы образуются при затвердевании охлаждающейся массы жидкой серы и устойчивы в области температур 95.5—119° С.

Установлено, что аморфная сера является смесью минимум двух аллотропных модификаций серы — S_λ и S_μ (S_λ — нерастворимая в сероуглероде при температуре ниже 44° С; S_π — растворимая). Твердая сера S_π быстро переходит в аморфную серу S_μ , последняя в свою очередь переходит в S_λ . Превращение аморфной серы в ромбическую происходит в обычных условиях очень медленно, на это требуются годы. Но при температуре около 104° С это превращение осуществляется в течение часа, высокое давление ускоряет этот процесс (Борисов и Засецкий, 1960).

Из трех аллотропных разновидностей серы S_λ , S_π , S_μ , единственно устойчива в твердом состоянии S_λ . Моноклинные β -серы состоят либо только из S_λ , либо из S_λ и S_π в равновесной концентрации (когда $S_\pi=2.8\%$). Ромбическая сера содержит только S_λ .

α -СЕРА

СТРУКТУРА

α -Сера имеет молекулярную структуру S_8 . Молекула состоит из восьми атомов серы, связанных слабыми ковалентными связями в зигзагообразно сморщенные кольца (рис. 1). В кольцах атомы вдоль оси кольца чередуются на двух уровнях таким образом, что 4 атома серы одного уровня как бы образуют квадрат S_1, S_2, S_3, S_4 , повернутый относительно другого квадрата S'_1, S'_2, S'_3, S'_4 на 45° (рис. 1, а). Плоскости квадратов параллельны друг другу. Расстояние между ними 0.99 Å, величина стороны квадрата равна 3.297 Å, а величина угла 89°59'. Следовательно, молекулы α -серы

похожи на зигзагообразные кольца (рис. 1, б, в). Расстояние между центрами двух ближайших атомов 2.12 Å по Б. Уэррену и И. Барвеллу (Warran and Burwell, 1935) и 2.037 Å по С. Эйбрахамсу, что в точности совпадает с расстоянием S—S в радикалах S₂ пирита. Величина угла, образованного тремя атомами серы, по данным этих же авторов составляет соответственно 105° и 107°48'.

Элементарная ячейка сложена 16 такими молекулами-кольцами S₈, слабо связанными вандерваальсовскими связями. Молекулы лежат приблизительно в четырех слоях, перпендикулярных оси *c*, с четырьмя молекулами в каждом слое и как бы нанизаны, подобно монетам, по направлениям [110] и $\bar{1}\bar{1}0$, соответствующим морфологически важнейшим зонам кристаллов серы. Расстояние между ближайшими атомами соседних

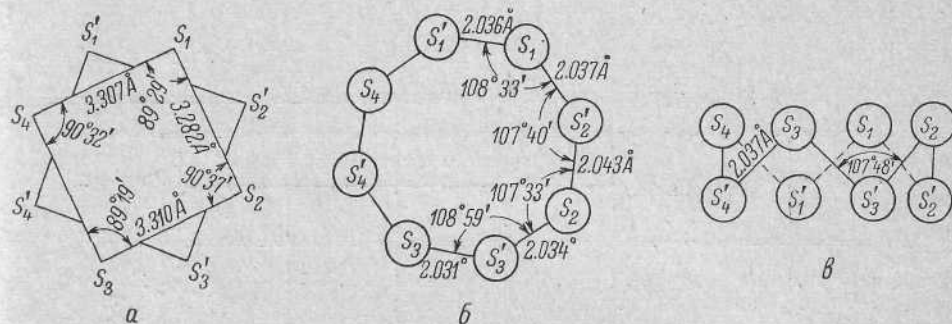


Рис. 1. Строение молекулы ромбической серы.

молекул равно 3.3 Å. Плоскости молекул параллельны оси *c*, но не параллельны друг другу. Центры колец в ромбической ячейке располагаются по «алмазному» закону — в вершинах и центрах граней гранцентрированной ячейки и в центрах четырех октантов из восьми, на которые делится элементарная ячейка. В структуре серы выдержан принцип Юма—Розери, требующий для элементов менделеевской группы VI_B координации 2(=8—6).

Связи между атомами серы внутри молекулярного кольца слабые ковалентные, а между молекулами — вандерваальсовские (молекулярные), что отражается формулой $[S_4^{\uparrow} \downarrow S_4^{\uparrow}] \cdot [S_4^{\uparrow} \downarrow S_4^{\uparrow}]$ (Григорьев, 1962). Других структур, подобных сере, в минералогии неизвестно.

В минералогических справочниках приводятся обычно размеры элементарной ячейки, вычисленные в 1935 г. Б. Уэрреном и И. Барвеллом для кристаллов α-серы, полученных из раствора в сероуглероде, равные:

$$a_0 = 10.48 \text{ \AA}, \quad b_0 = 12.92 \text{ \AA}, \quad c_0 = 24.55 \text{ \AA}, \quad a_0 : b_0 : c_0 = 0.811 : 1 : 1.900, \quad Z = 128.$$

В 1955 г. определение параметров элементарной ячейки повторил С. Эйбрахамс (Abraham, 1955), используя для этой цели камеру Вайсенберга с Mo-излучением $\lambda_K = 0.7107 \text{ \AA}$. Полученные им параметры таковы:

$$a_0 = 10.437 \pm 0.010 \text{ \AA}, \quad b_0 = 12.845 \pm 0.010 \text{ \AA}, \quad c_0 = 24.369 \pm 0.010 \text{ \AA},$$

$$a_0 : b_0 : c_0 = 0.812 : 1 : 1.897, \quad Z = 128, \quad V = 3266.9 \text{ \AA}^3.$$

Расстояние S—S по С. Эйбрахамсу составляет $2.037 \pm 0.005 \text{ \AA}$, угол S—S—S — $107^\circ 48' \pm 25'$, двухгранный угол — $99^\circ 16' \pm 31'$.

Самородная сера даже в виде хорошо образованных кристаллов редко является химически чистой. Обычно она содержит структурные и внеструктурные примеси в количествах от десятых долей процента до нескольких процентов (табл. 6).

Наиболее характерной структурной примесью является селен, изо-валентный с серой и имеющий близкий к ней ионный радиус как в окисных, так и в закисных соединениях ($S^{2-}=1.82 \text{ \AA}$, $S^{6+}=0.29 \text{ \AA}$, $Se^{2-}=1.93 \text{ \AA}$, $Se^{6+}=0.35 \text{ \AA}$). Содержание селена в экзогенной сере очень незначительно. В кристаллах серы из Шорсуйского месторождения он нами не обнаружен, несмотря на большое количество проделанных качественных и количественных анализов (более 100). Отсутствует селен также в сере предкарпатских и средневожских месторождений, но в сере из Сицилии он фиксируется в виде следов, повышаясь в отдельных кристаллах до 0.070%. Сера вулканогенных месторождений, особенно оранжево-красные и красно-бурые разности, заметно обогащена селеном, содержание которого колеблется от 0.10 до 0.30%, достигая иногда 5.18% (Вернадский, 1912). Наиболее богатые селеном разности серы, найденные на о. Вулкано (Липарские острова) и в Японии, некоторыми авторами называются селено-серой (S-Se). Смешанные кристаллы, полученные искусственно из расплавов и содержащие от 0 до 10 атомн. % селена, имеют структуру ромбической α -серы, содержащие от 55 до 70 атомн. % селена — структуру γ -серы, а содержащие 90—100 атомн. % селена — структуру тригонального металлического селена (Штрунц, 1962).

Мышьяк чаще обнаруживается в кристаллах серы. Его содержание в сере из Шорсу обычно около 0.0017%, в чекуркояшской сере — 0.006%; в предкарпатской сере мышьяк открыт спектральным анализом в сотых и тысячных долях процента, в сере со Средней Волги отсутствует. В вулканогенных месторождениях сера несколько богаче мышьяком. Так, озерная сера на вулкане Головнина (Курильские острова) содержит мышьяк в десятых долях процента. Сильно мышьяковистая сера, содержащая 11.2—29.22% As и около 0.3% Se, установлена в сульфатах близ Неаполя в виде красно-бурых изотропных корочек и в сульфатах Поццуоли в виде окристаллизованной синевато-серой массы (Вернадский, 1912). Так как она встречена в парагенезисе с реальгаром то, возможно, является просто механической смесью этих минералов.

Теллур очень редок и в сере осадочных месторождений не отмечался. Он содержится в тысячных долях процента в сублимационной сере вулкана Головнина на Дальнем Востоке и в количестве 0.17% обнаружен в α -сере из Японии (табл. 8), являясь изоморфной примесью в ней.

Очень часто в процессе роста кристаллы самородной серы экзогенных, чаще метасоматических, месторождений сорбируют из раствора битумы и окрашиваются ими в различные оттенки коричневого цвета, вплоть до черного. Особенно сильно битуминозные кристаллы серы среднеазиатских месторождений. Шорсуйская сера содержит в среднем 0.12% битумов, иногда их содержание превышает 1%. В сере из Чангырташа битумов обычно более 1%. В средневожской сере среднее содержание битумов еще выше — 1—2%, но они чаще вторичные и выполняют трещинки в кристаллах. В довольно заметных количествах (0.3—0.5%) битумы обнаружены в сере из Трускавца (Предкарпатье), Сицилии, Испании. Для месторождений внешней зоны Предкарпатского прогиба битумы мало характерны и только в отдельных местах присутствуют в сотых и десятых долях процента (Соколов и Зайцева, 1958; Сребродольский, 1962).

Люминесцентно-битуминологический анализ хлороформенных вытяжек из кристаллов серы показывает, что в них чаще всего присутствуют

Химический состав самородной серы по разным месторождениям

Компоненты	Экзогенная сера										
	Шорсуйское (Средняя Азия)				Роздольское (Предкарпатье)		Посоядзе (Польша)		Маховское (Польша)	Либрос (Испания)	Вулканическая сера (Япония)
	кристаллы лимонно-желтой серы	кристаллы темно-коричневой битуминозной серы	кристаллы зеленовато-желтой серы	скрыто-кристаллическая сера	крупно-кристаллическая сера	скрыто-кристаллическая сера	кристаллическая сера				
S	99.89	99.87	99.42	99.55	99.61	97.26	90.22	95.50	99.26	98.82	99.76
SiO ₂	Сл.	Сл.	Сл.	Сл.	—	0.27	0.08	—	0.03	—	—
R ₂ O ₃	0.02	0.06	0.26	0.26	—	0.52	—	—	—	—	—
Al ₂ O ₃	0.02	0.06	0.26	0.26	—	—	0.03	Сл.	0.03	—	—
Fe ₂ O ₃	Сл.	Сл.	Сл.	Сл.	Нет	—	—	—	Нет	—	—
CaO	0.45	0.45	0.45	0.53	—	—	3.46	1.51	0.29	—	—
MgO	0.15	0.12	0.15	0.25	Нет	—	0.03	Нет	0.03	—	—
SrO	Сл.	Сл.	Сл.	Сл.	—	Нет	—	—	Нет	—	—
BaO	Сл.	Сл.	Сл.	Сл.	—	—	—	—	»	—	—
TiO ₂	Нет	Нет	Нет	Нет	—	—	—	—	—	—	—
P ₂ O ₅	Сл.	Сл.	Сл.	Сл.	—	—	—	—	—	—	—
Na ₂ O+K ₂ O	—	—	—	—	—	—	Сл.	Нет	—	—	—
SO ₃	Сл.	Сл.	Нет	Сл.	Нет	1.07	3.32	2.19	0.024	—	—
CO ₂	—	—	—	—	»	1.15	0.98	Нет	0.22	—	—
As	—	—	—	—	»	Нет	—	—	—	—	0.01
Se	—	—	—	—	»	»	—	—	—	—	0.06
Te	—	—	—	—	»	»	—	—	—	—	0.17
Битумы	—	—	—	—	»	»	—	—	—	0.20	—
Зольный остаток	—	—	—	—	0.39	2.73	—	—	—	0.88	—
Нерастворимый остаток	—	—	—	—	—	1.74	—	—	0.74	—	—
H ₂ O	—	—	—	—	—	—	1.52	1.03	—	—	—
Сумма	100.51	100.50	100.28	100.59	100.00	100.27	99.74	100.23	99.884	99.90	100.00
Название лаборатории или цитируемый автор.	Лаборатория экспедиции «Химгеол-неруд» Главгеологии УзССР, аналитик Л. П. Толченникова.				М. С. Сахарова и А. Г. Трухачева (1959).		А. Bolewsky (1935).		А. Morawiecki, T. Domaszewska (1957).	S. Calderon (1910).	А. С. Уклонский (1940).

Примечание. Знаком минус отмечены элементы, определение которых не проводилось.

смолисто-асфальтеновые свободные битумы типа САБА, реже средние битумы с примерно одинаковым содержанием масляных и смолисто-асфальтеновых фракций (тип СБА).

Групповой состав битумов в основном слагают масла и смолы, составляющие по данным 8 анализов 57—78%. Содержание асфальтенов и асфальтеновых кислот колеблется от 22 до 43%. Разницы в групповом составе битумов из разных месторождений не замечено, но устанавливается, что с повышением общего содержания битумов в сере содержание смеси масел и смол повышается (в кристаллах, содержащих 0.20—0.30% битумов, содержание смол и масел составляет около 60%, в кристаллах с 1.50—1.60% битумов содержание смол и масел — 75—78%).

Элементарный состав битумов из серы всех месторождений также довольно сходен: $C=70-75$, $H=8-10$, $O+N+S=15-21\%$, $C:H=7-8$. Лишь иногда на Шорсуйском месторождении сера содержит заниженное количество C и H , а доля, приходящаяся на $O+N+S$, достигает 30% и более. Это наиболее окисленный битум, содержащий кислородные и сернистые соединения.

Таким образом, битуминозное вещество, встречающееся в кристаллах серы, является продуктом анаэробного окисления нефти и относится к переходным разностям от мальт к асфальтам.

Химический и полуколичественный спектральные анализы выявляют в сере целый ряд и других примесей, наличие которых можно объяснить лишь захватом мельчайших частиц вмещающих пород и поглощением мелких кристалликов парагенетичных сере минералов. Количество их заметно увеличивается в скрыто- и мелкокристаллических разностях серы. От этих включений не удается избавиться при отборе мономинеральных фракций даже применяя центрифугирование в тяжелых жидкостях (Сахарова и Трухачева, 1959).

Наиболее обычными внеструктурными акцессорными примесями серы, характерными как для экзогенных, так и для вулканогенных месторождений, являются Na , Mg , Al , Si , Ca , Ti , Mn , Fe , Cu . Однако некоторые 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 ; Трускавецкого — As , Zn , Pb ; красноводских — Pb ; Большенатокского — La . По данным А. С. Уклонского и Ф. И. Акмаевой (1965), в сере Майлису (Средняя Азия), кроме обычных элементов, обнаружены Be , Ga , V , Sr , Zr , в Чарковах (Польша) — эти же элементы и Co , в сере Кхиутского месторождения (Дагестан) — Zr , Zn . Для вулканогенных месторождений типично повышение в озерной сере всех примесей по сравнению с другими генетическими типами и появление типоморфных Na , V , Mn , Zn , Ga , As , Pb . С. И. Набоко (1959) отмечает, что, как правило, вулканическая сера из низкотемпературных фумарол более чистая по сравнению с серой из высокотемпературных.

Появление рассмотренных типоморфных элементов отражает геохимические особенности формирования месторождений и может быть использовано для их реконструкции.

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Особенности структуры α -серы определяют присущие ей характерные физические свойства.

С п а й н о с т ь у ромбической серы несовершенная по $\{001\}$, $\{110\}$ и $\{111\}$ и проявляется весьма редко.

Скользящие по $T\{111\}$ в направлении $t\{110\}$ (Mugge, 1920).

Излом раковистый до неровного.

Блеск на гранях кристаллов алмазный, реже восковидный или матовый, на поверхности излома жирный или смолистый.

Твердость самородной серы методом вдавливания измерялась в последние годы рядом исследователей. По данным Н. А. Пудовкиной (1957), твердость серы составляет 24—29, а С. И. Лебедевой (1961) — 27—35 кГ/мм². Замеры твердости этими исследователями проводились на случайных срезах, что не дало возможности достоверно выяснить причину разброса полученных величин.

Нами совместно с Б. И. Сребродольским проведено детальное исследование твердости серы, результаты которого подробно изложены в ряде статей (Сребродольский и Юшкин, 1965, 1966б). Твердость кристаллов серы колеблется от 7.4 до 29.7 (средняя 17.1) кГ/мм², понижаясь с увеличением содержания битумов. Твердость серы из различных месторождений поэтому неодинакова и характеризуется следующими цифрами (кГ/мм²): Шорсуйское — 14.5, Роздольское — 16.6, Немировское — 17.0, Водинское — 17.8, сицилийские — 18.1, Язовское — 19.1, Чангырташское — 20.2. Довольно четко выражена анизотропия твердости $H_{(011)} > H_{(111)} = H_{(11\bar{2})} > H_{(001)}$; коэффициент анизотропии $K_{\frac{H_{(011)}}{H_{(001)}}} = 1.37$. На полированных поверхностях твердость увеличивается на 30—40% по сравнению с естественными гранями.

Сжимаемость кристаллов ромбической α -серы при 20° С составляет 13.1×10^{-6} на одну атмосферу в области давления 100—500 ат (International Critical Tables, 1926—1930).

Удельный вес — вычисленный 2.085 г/см³ (Abrahams, 1955), по другим данным 2.05 г/см³ (Минералы, 1960) или 2.07 (International Critical Tables, 1926—1930).

Таблица 7

Удельный вес серы из различных месторождений

Месторождения	Характер изученного минерала	Удельный вес, г/см ³
Роздольское, СССР.	Кристаллы желтой полупрозрачной серы.	2.04
Шорсуйское, СССР.	Кристаллы желтой прозрачной серы.	2.05
» »	Кристаллы коричневатожелтой слабо битуминозной серы.	2.04
» »	Кристаллы светлокоричневой среднебитуминозной серы.	2.00
» »	Кристаллы черной сильно битуминозной серы.	1.99
Гаурдакское, СССР.	Мелкозернистая, желтая сера.	2.04
Чангырташское, СССР.	Кристаллы коричневатожелтой слабо битуминозной серы.	2.03
Алексеевское, СССР.	Зерна желтой кристаллической серы.	2.05
Кониль, Испания.	Кристаллы желтой прозрачной серы.	2.07
Сицилия, Италия.	Кристаллы желтой прозрачной серы.	2.06
Вулкан Эбеко, СССР.	Оранжевожелтая сублимационная сера.	2.00
Оз. Телага Бодас, Индонезия.	Кристаллы желтой сублимационной серы.	2.00

В табл. 7 приведены результаты проделанных нами определений удельного веса серы из различных месторождений. Измерения проведены с помощью микропикнометра, каждая цифра характеризует средний удельный вес из 8 определений. Удельный вес чистой серы всех экзогенных месторождений близок к теоретическому. Обращает на себя внимание

закономерное понижение его (от 2.05 до 1.99) с увеличением содержания в сере легких примесей битуминозного вещества. Сера из вулканогенных месторождений несколько легче экзогенной.

Оптические свойства. Сера прозрачна до просвечивающей, плеохроична. Двухосная, положительная. Плоскость оптических осей (010), $N_g=c$, $N_m=b$, $N_p=a$, $r < v$.

Показатели преломления (Дэна и др., 1951):

$$n_g = 2.2158 \text{ (Li), } 2.2452 \text{ (Na), } 2.2754 \text{ (Tl),}$$

$$n_m = 2.0171 \text{ (Li), } 2.0377 \text{ (Na), } 2.0586 \text{ (Tl),}$$

$$n_p = 1.9398 \text{ (Li), } 1.9579 \text{ (Na), } 1.9764 \text{ (Tl),}$$

$$n_g - n_p = 0.2873 \text{ (Na),}$$

$$2V = 68^\circ 58' \text{ (Na), } 68^\circ 46' \text{ (Tl).}$$

Цвет. Различные оттенки желтого цвета кристаллы приобретают в результате захвата изоморфных или механических примесей.

Зеленовато-желтый цвет ряд исследователей объясняет наличием в ней солей закисного железа, однако проведенные нами анализы кристаллов серы различной окраски не показывают какого-либо увеличения содержания закисного железа в зеленовато-желтых кристаллах и в то же время указывают на более высокую примесь глинистого вещества. Характерно, что зеленовато-желтые кристаллы серы вырастают лишь в глинистых или мергелистых породах, в известняковых же залежах сера, как правило, не имеет зеленоватого оттенка. Следовательно, зеленоватый оттенок в окраске кристаллов серы вызван захватом ими тонкодисперсных глинистых частиц, которые под электронным микроскопом выступают как мельчайшие темные включения размером до 1.0—1.5 мк.

С наличием тонких твердых частиц можно связать и появление серой и грязно-серой окраски кристаллов.

Красноватый и розоватый оттенки вызываются примесью селена (в вулканогенных месторождениях) или окисного железа, что имеет место, например, на Шорсуйском месторождении. В месторождении Сан-Рафаэль (Мексика, округ Уаюскама) встречаются кристаллы с красноватым оттенком, приобретенным за счет примеси киновари (Gonzalez-Reyna, 1959). Розовый оттенок может быть вызван и незначительной примесью органического вещества.

Кристаллы серы, окрашенные в коричневато-желтый до черного цвет, встречаются очень часто и почти на всех месторождениях. Они обязаны своей окраской способности серы растворять битуминозные вещества. От содержания битумов зависит и густота коричневого оттенка.

Инфракрасный спектр. На рис. 2 приводятся кривые ИК-спектра двух образцов элементарной α -серы, первая из которых при-

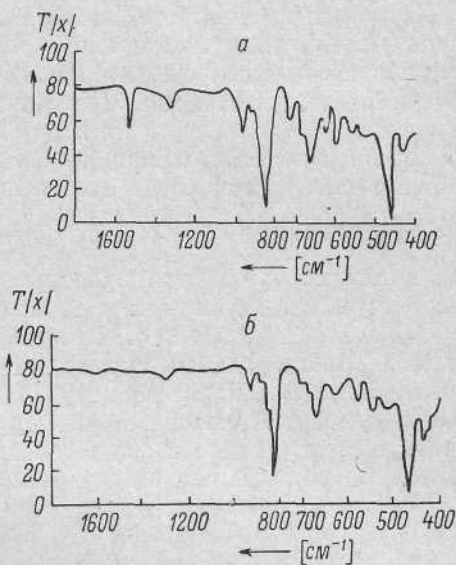


Рис. 2. Инфракрасные спектры ромбической серы (по Srb a. Vasko, 1962).

а — искусственный кристалл, выращенный из раствора серы в сероуглероде; *б* — кристалл природной серы.

надлежит искусственному кристаллу, выращенному в насыщенном растворе сероуглерода (рис. 2, а), а вторая — образцу природной серы (рис. 2, б). Обе кривые очень близки друг другу, но в спектре искусственного кристалла четко вырисовывается абсорбционная полоса, близкая 1510 см^{-1} . Раньше считалось, что эта полоса принадлежит ромбической модификации и является результатом вибрации молекулы S_8 вследствие поляризации. Последними исследованиями (Srb and Vasko, 1962) установлено, что абсорбционная полоса, лежащая в интервале $1507-1516 \text{ см}^{-1}$ ИК-спектра ромбической серы, не принадлежит ей, а обязана своим происхождением тем небольшим количествам углерода, которые захватываются кристаллом в процессе роста. В ИК-спектре природной серы эта полоса, как правило, не появляется, за исключением кристаллов битуминозной серы. Вероятно, полосу 1510 см^{-1} ИК-спектра серы можно использовать в аналитических целях для определения содержания примеси битумов.

Магнитные свойства. Кристаллы ромбической серы обладают ярко выраженными диамагнитными свойствами. Магнитная чувствительность ромбической серы, рассчитанная на единицу объема по отношению к воздуху, при обычной температуре равна приблизительно 0.8×10^{-6} ом/см (Борисов и Засецкий, 1960).

Электрические свойства. Кристаллы чистой серы обладают чрезвычайно малой электропроводностью и практически сера является прекрасным изолятором. Сопротивление ромбической серы при 20°C составляет 1.91×10^{17} ом/см. При трении сера электризуется отрицательно.

Диэлектрическая проницаемость серы различна в направлении различных оптических осей (Борисов, 1960):

$$\epsilon_{\parallel [100]} = 3.62-3.81, \epsilon_{\parallel [010]} = 3.85-3.97, \epsilon_{\parallel [001]} = 4.66-4.77.$$

Таким образом, сера представляет собой и прекрасный неполярный диэлектрик, в молекулах которого заряды полностью компенсированы.

По нашей просьбе С. С. Гусевым (ВИМС) была измерена диэлектрическая проницаемость в природных кристаллах серы из Шорсуйского месторождения. Измерения проводились иммерсионным способом на диэлько-куметре Муратова по методу биений при температуре 25°C на частоте 1 мГц. Точность определения ± 0.01 . Результаты определений (табл. 8) показывают, что диэлектрическая проницаемость кристаллов

Т а б л и ц а 8

Диэлектрическая проницаемость кристаллов серы из Шорсу

Характеристика кристаллов	Цвет	Степень битуминозности	Диэлектрическая проницаемость
Удлиненные пирамидальные.	Лимонно-желтый.	Небитуминозная.	4.15
То же.	Зеленовато-желтый.	То же.	4.17
» »	Соломенно-желтый.	» »	4.21
Планштинчатые пинакоидальные.	Лимонно-желтый.	» »	4.15
Изометричные пирамидальные.	Коричнево-желтый.	Слабая.	4.10
То же.	Желтый.	»	4.23
» »	Коричневый.	Средняя.	4.10
» »	Черный.	Сильная.	3.96

серы, измеренная в одном и том же направлении, колеблется от 3.96 до 4.23 и заметно уменьшается с повышением степени битуминозности серы.

Причина этого явления, видимо, кроется в эффекте граничной поляризации, связанной с различной степенью свободы движения зарядов на границе раздела между молекулами серы и органическими молекулами. Вдоль этих границ в электрическом поле, как показали Г. А. Горбатов и Е. В. Рожкова (1962), накапливаются электрические заряды, снижающие диэлектрическую проницаемость.

При массовом проведении замеров диэлектрическая проницаемость может быть использована для изучения примесей в сере и для решения некоторых вопросов минералобразования, например выделения генераций серы, а также как типоморфный признак.

Термические свойства. На рис. 3 приведены кривые нагревания двух кристаллов серы из различных месторождений (по Борисову, 1960), характеризующие поведение ромбической серы при нагревании. На термограммах четко видны три эндотермических эффекта: I — при $t=103.9-107.3^\circ$, II — при $t=119.0-124.5^\circ$, III — при $t=178.8-178.3^\circ$ (рис. 3, а).

Первый эффект является результатом полиморфного превращения α -серы в β -серу (моноклинную). Температура превращения 103.9° , т. е. значительно выше установленной другими исследователями ($t=95.6^\circ$), что, видимо, связано с наличием примесей. Продолжительность реакции полиморфного превращения в условиях динамометрического нагрева со скоростью $2.6^\circ/\text{мин.}$ составила около 3 мин. Начало второго эндотермического эффекта (119.0°) соответствует процессу плавления моноклинной β -серы, которое заканчивается за 3.5 мин. Вследствие быстрого нагрева температура конца плавления получается несколько завышенной (124.5°). В третьем эндотермическом эффекте отражено скачкообразное изменение вязкости, вызванное процессами полимеризации и образования молекул серы с длинными цепями ($178.8-178.3^\circ$).

Термограмма другого образца (рис. 3, б) характеризуется теми же тремя эндотермическими эффектами, но полиморфное превращение здесь начинается при $t=104.5^\circ$ и практически полностью завершается в течение 4 мин. при $t=108.7^\circ$. Плавление образовавшейся моноклинной модификации серы начинается при $t=120.0^\circ$ и заканчивается при $t=128.0^\circ$. Процесс полимеризации менее интенсивен, он характеризуется начальной температурой 173.5° и максимумом при $t=177.8^\circ$.

Температура плавления при атмосферном давлении (по Findlay, 1946) ромбической серы при равновесной концентрации S_λ и S_μ равна 110° ,

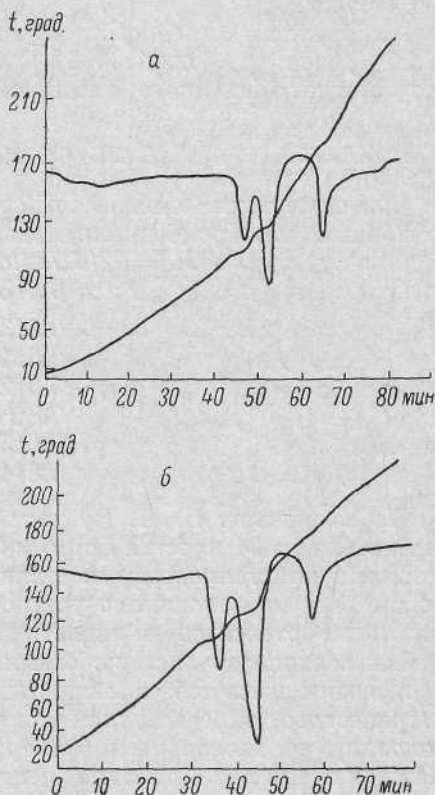


Рис. 3. Кривые нагревания серы из месторождений Поволжья (а) и Средней Азии (б) (по Борисову, 1960).

ромбической серы, состоящей из S_8 , равна 112.8° , теплота плавления — $9.3-12$ ккал./г.

Удельная теплоемкость в интервале температур $0-32^\circ$ равна 0.1719 (Mellor, 1930). Теплопроводность при 21.1° равна 0.244 ккал./м · час. · град., при 37.8° равна 0.222 ккал./м · час. · град. Теплота горения ромбической серы с образованием SO_2 ($S+O_2 \rightarrow SO_2$) составляет $2\ 877\ 184$ ккал. при 25° , критическая температура — 1037.8° , критическое давление — 116 ат, критическая плотность — 0.403 г/см³.

Коэффициент линейного расширения по осям a , b и c при температуре 17.96° равен: $\beta_a=0.00006698$, $\beta_b=0.00007803$, $\beta_c=0.00001983$. Средний коэффициент линейного расширения $\beta_m=0.00005962$.

КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЕ ФОРМЫ И ЧАСТОТА ИХ ВСТРЕЧАЕМОСТИ

Вид симметрии ромбической серы — $3L_23PC-mmm$ — дигирнопланаксиальный или ромбодипирамидальный. Пространственная группа по Шенфлису $D_2^{24}=Fddd=F2/d2/d2$.

Отношение осей $a : b : c = 0.81309 : 1 : 1.90339$ (Кокшаров, 1874),

$0.8138 : 1 : 1.9055$ (Goldschmidt, 1897),

$0.811 : 1 : 1.900$ (Warren and Burwell, 1935),

$0.81230 : 1 : 1.9037$ (Groth, 1874),

$0.8132 : 1 : 1.9040$ (Алявдин, 1938),

$0.8136 : 1 : 1.904$ (Будько, 1958),

$0.814 : 1 : 1.904$ (Kahler, 1961).

По сообщению В. И. Вернадского (1903), на кристаллах самородной серы отмечена 71 простая форма с 273 плоскостями, однако большая часть их всеми кристаллографами ставится под сомнение. В настоящее время можно считать доподлинно установленными 59 простых форм (табл. 17), остальные относятся к эпизодически встречающимся и сомнительным.

Мы воспользовались любезным предложением В. Ф. Алявдина и воспроизводим здесь таблицы простых форм α -серы из его рукописи «Гониометрического определителя минералов ромбической сингонии» (1961), дополнив ее несколькими малораспространенными формами (табл. 9). Каждая грань в этой таблице представлена тремя полярными координатами Q_1, Q_2, Q_3 , т. е. углами между нормалью к грани и кристаллографическими осями $[100]$, $[010]$ и $[001]$. Главнейшие кристаллографические формы перечислены в порядке убывания частоты их проявления. Здесь же для главных форм дана координата φ по В. Гольдшмидту (координате q соответствует значение Q_3).

Для решения ряда минерагенетических вопросов полезно знать теоретическую последовательность развития граней ромбической серы. Обратимся к закону Браве, согласно которому наиболее устойчивыми гранями будут те, которые идут параллельно наиболее плотным сеткам и рядам. С поправками Х. Доннея и Д. Харкера этот закон учитывает и симметрию структуры кристалла.

В этой главе уже было показано, что центры молекулярных колец в ячейке серы располагаются по «алмазному» закону, занимая вершины и центры граней гранецентрированной ячейки и центры четырех октантов из восьми, на которые делится ячейка. Пространственная группа $Fddd$, к которой принадлежит ромбическая сера, характеризуется в бесконечном дисконтинууме плоскостями с диагонально скользящим отражением d («алмазными плоскостями»), совмещение структурных единиц при наличии которых происходит путем отражения и одновременного диагонального перемещения на $1/4$ периода идентичности. Вычисленная по этой схеме

Простые формы α -серы

Индексы и символы граней	[100] ρ_1	[010] ρ_2	[001] ρ_3	φ
p {111}	42°35'	53°11.5'	71°40.5'	50°53'
s {113}	56 37.5	63 24	45 10.5	50 53
c {001}	90	90	0	—
n {011}	90	27 41	62 18.5	0
m {110}	39 08.5'	50 51.5	90	50 53
e {101}	23 07.5	90	66 52.5	90
y {112}	49 43	58 15	56 28.5	50 53
t {115}	66 22	70 57.5	31 07.5	50 53
b {100}	0	90	90	90
x {133}	70 04	33 39.5	64 06	22 17
q {131}	68 01.5	24 00.5	80 48.5	22 17
a {010}	90	0	90	0
v {013}	90	57 34.5	32 25.5	0
z {135}	72 52	44 00	51 01	22 17
u {103}	52 01.5	90	37 58.5	90
o {114}	62 08.5	67 39	37 02.5	50 53
r {311}	17 02	74 52	82 10.5	74 50
a {313}	26 50	75 59.5	67 36	74 50
ω {117}	72 07	75 31.5	23 19.5	50 53
γ {331}	39 34	51 08.5	83 42	50 53
β {315}	37 18	77 32.5	55 30.5	74 50
ψ {119}	75 43	78 25	18 32.5	50 53
δ {221}	40 04.5	51 29	80 35.5	50 53
χ {122}	61 27	38 56.5	65 54.5	
λ {210}	22 08.5	67 51.5	90	
k {120}	58 26	31 34	90	
W {023}	90	38 12.5	51 47.5	
θ {031}	90	09 55.5	80 04.5	
g {337}	52 08.5	60 02.5	52 18	
f {335}	47 14	56 27.5	60 06	
η {553}	40 28	51 45	78 45.5	
ε {551}	39 17.5	50 58	86 12.5	
F {151}	76 16	14 57.5	84 11	
l {344}	50 47	46 41	68 54	
$e^{3/4}$ {043}	90	21 29	68 31	
a^2 {102}	40 30	30	49 30	
φ {305}	35 26.5	90	54 33.5	
$a^{1/2}$ {201}	12 03	90	77 57	
τ {116}	69 36	73 31	26 42.5	
$b^{8/5}$ {3'3'16}	67 32	71 53	29 31	
p {229}	64 24	69 24.5	33 51.5	
$b^{7/4}$ {227}	59 34	65 39	40 47	
Δ {155}	77 43.5	30 05.5	62 51.5	
μ {319}	52 38	80 31.5	38 58	
h {130}	67 43.5	22 16.5	90	
ρ {223}	46 00	55 34.5	63 35	
ζ {211}	25 19	68 25	77 24	

Примечание. Менее распространенные формы: p {310}, w {054}, M {511}, L {5'5'13}'
{1'9'15}', j {021}, D {177}, B {1'1'25'}, S {3'1'21'}, d {045}, R {215}, C {1'1'10'}, Q {4'11'4}'.

с учетом d -плоскостей последовательность развития граней на кристаллах α -серы такова: {111}, {001}, {113}, {011}, {022}, {202}, {115}...

И. И. Шафрановский совместно с В. И. Михеевым предложили определять морфологические важные грани рентгенометрическим способом и считают, что «наиболее интенсивные линии дебаеграммы, выписанные в порядке убывания величины d/n , указывают на самые важные грани

кристалла» (Шафрановский, 1957, стр. 153). Прделав эту простую операцию с рентгенометрическими данными серы, мы получим следующий ряд форм: {111}, {113}, {022}, {202}, {220}, {222}... , который довольно близок к ряду, полученному по методу Доннея—Харкера. Если же внести в него пинакоидальные формы, не отражающиеся на рентгенограммах, на места, соответствующие их межплоскостным расстояниям, то ряд Михеева—Шафрановского для самородной серы будет точно соответствовать ряду Доннея—Харкера.

Ряд авторов (Hartman а. Perdok, 1955; Kleber, 1954; Хонигман, 1961, и др.) в последнее время производят вычисление морфологически важных граней чрезвычайно простым методом. Они выдвинули предположение, что огранение кристалла может определяться цепями сильных связей и ввели понятие о векторе цепи связи или РВС-векторе (periodic bond chain vector). РВС-вектор является эффективным периодом такой цепи связи, с помощью которого грани кристалла делятся на три типа: *F*-грани — гладкие грани, проходящие параллельно двум или более РВС-векторам, *S*-грани — ступенчатые грани, проходящие параллельно только одному РВС-вектору; *K*-грани — грани, образованные вершинами, неровные, со сложной скульптурой, не параллельные ни одному РВС-вектору.

Наиболее важные — *F*-грани, на втором месте стоят *S*-грани, имеющие среднее значение, *K*-грани встречаются очень редко.

Для ромбической серы (Хонигман, 1961) *F*-гранями являются грани форм {111}, {113}, {011}, {001}, {010}, {101} и {100}.

Ниже будет приведено сравнение полученных рядов морфологически важных форм с реально наблюдаемой частотой их встречаемости.

ПРОЧИЕ МОДИФИКАЦИИ СЕРЫ

Все прочие модификации серы в природе встречаются сравнительно редко и изучены поэтому недостаточно полно.

β-СЕРА

Пространственная группа β-серы $C_{2h}^5 - P2_{1/a}$.

Параметры элементарной ячейки: $a_0 = 10.92 \text{ \AA}$, $b_0 = 10.98 \text{ \AA}$, $c_0 = 11.04 \text{ \AA}$, $a_0 : b_0 : c_0 = 0.9945 : 1 : 0.9998$, $\beta = 96^\circ 44'$, $Z = 48$ (по Burwell, 1937).

Структура β-серы образована цепочками атомов S. В ней, так же как и у α-серы, каждый атом имеет двух ближайших соседей, но цепочки эти не замкнуты в восьмигранные кольца, а бесконечно линейчатые. Элементарная ячейка содержит 6 молекул S₈. Переход α-серы в β-серу при нагревании объясняется разрывом колец и образованием цепей различной длины по общей формуле равновесия $\frac{n}{8} S_8$ (кольцо) → S_n (цепь). При повышении температуры возникают более короткие цепи. Впервые разрыв колец α-серы в беспорядочную массу длинных цепей при переходе ее в β-серу рентгенографически показал К. Х. Мейер в 1934 г. (Борисов, 1960).

Физические свойства. Спайность несовершенная по {001} и {110}. Очень хрупка. Твердость около 1—1¹/₂, т. е. немного выше, чем у α-серы. Удельный вес 1.958—1.982. Двухосная, отрицательная. Плоскость оптических осей (010), $Nm = b$, cNp на (110) равен 44°, $n = 1.96$ (вычисл.), $n_g - n_p$ слабое, $2V = 58^\circ$, $r > v$. С понижением температуры величина показателя преломления уменьшается (табл. 10).

В тонких пластинках четко выражен интерференционный плеохроизм. Цвет светло-желтый, почти бесцветный, реже коричневатый в связи с присутствием органического вещества.

Неэлектропроводна, диамагнитна.

Температура плавления при атмосферном давлении для моноклинной серы, состоящей из равновесной концентрации S_λ и S_π , равна 114.5° , для моноклинной серы, состоящей из S_λ , равна 119° . Теплота плавления 9.3 кал./г, удельная теплоемкость в интервале температур $0-32.91^\circ$ равна 0.1774 , теплопроводность при $t=100^\circ$ С около $0.134-0.143$ ккал./м·час·град. Коэффициент объемного расширения моноклинной серы при 15° равен 0.00017 , при 100° равен 0.00035 .

Типы кристаллов β -серы. Сингония моноклинная. Вид симметрии — моноклинно-призматический L_2PC или $2/m$. Отношение осей $a : b : c = 0.9958 : 1 : 0.9998$, $\beta = 95^\circ 46'$.

В настоящее время известно 27 простых форм и около 24 сомнительных. Они сведены в табл. 11, в которой даются сферические координаты φ и ρ .

Наиболее распространенными формами являются: c {001}, q {011}, p {111}, ω {111}, a {100}, b {010}, m {110} и e {101} (перечислены в порядке уменьшения важности граней).

Таблица 11

Простые формы β -серы

Индексы и символы граней	φ	ρ
c {001}	$90^\circ 00'$	$05^\circ 46'$
b {010}	0	90
a {100}	90	90
m {110}	45 16	90
n {210}	63 39	90
ω {012}	11 25	27 01.5
q {011}	5 46	45 08.5
x {021}	2 53	63 27.5
e {101}	90	47 59
p {111}	47 59	56 12
ω {111}	42 15	53 29

Примечание. Менее распространенные формы: h {130}, d {102}, G {103}, E {101}, S {221}; S {221}, u {311}, θ {212}, l {120}, f {201}, D {102}, r {112}, R {112}; t {211}, Q {120}, V {311}. Очень редкие и сомнительные формы: {310}, {013}, {031}, {103}, {302}, {301}, {302}, {201}, {301}, {122}, {121}, {321}, {212}, {421}, {312}, {412}, {411}, {122}; {321}, {211}, {312}, {412}, {411}, {114}.

Чаще всего β -сера кристаллизуется в таблитчатых по {001} кристаллах (рис. 4, a , b , δ), кристаллах псевдокубического габитуса, вытянутых в направлении [100] до призматических и даже игольчатых. Реже призматические кристаллы вытянуты по [001] и [010] (рис. 4, e , z). Весьма характерны параллельные сростания таблитчатых кристаллов по {001} и ске-

летные образования. Двойники известны по $\{011\}$, $\{012\}$, $\{100\}$, но редки и не изучены.

В природе β -серы встречается очень редко. Она наблюдалась в фумаролах Везувия, на Липарских островах (Италия), на Яве, около Рецека в горах Мотра (Венгрия) в отложениях сульфатар совместно с галотрихитом (Tokody, 1954). Параморфозы α -серы по β -серу из трещин и каверн асфальтовых известняков Голубиногo мыса на берегу Керченского пролива (Крым) описаны С. П. Поповым (1938), где β -серы, вероятно, выделилась из нефти.

γ-СЕРА

Структура γ -серы не изучена.

Физические свойства. Спайность не наблюдалась. Скольжение по T $\{001\}$, $\{101\}$ и $\{10\bar{1}\}$. Мягкая. Блеск перламутровый. Твердость около 1. Удельный вес 2.075. Прозрачная. Двухосная, отрицательная. Плоскость оптических осей (010) , $cNp=1^\circ 15'$. Светопреломление и двупреломление очень вы-

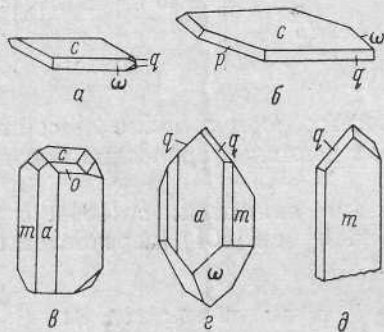


Рис. 4. Кристаллы β -серы.

a — кристалл из Крыма, Голубиный мыс (по Попову, 1938); *б* — кристалл из Рецек (по Tokody, 1954); *в*—*г* — искусственные кристаллы (по Кузнецову, 1954); *д* — кристаллы с вулкана Эбеко (по Лазаренко и др., 1965).

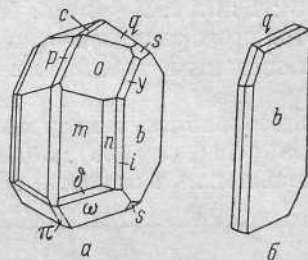


Рис. 5. Кристаллы γ -серы.

a — кристаллы из Летолице (по Sckanina, 1931); *б* — искусственный кристалл (по Кузнецову, 1954).

сокие. Цвет желтый, бледно-желтый, часто сера почти бесцветная. В тонких пластинках наблюдается интерференционный плеохроизм.

Сингония моноклидная, вид симметрии моноклинно-призматический (L_2PC-2m). Отношение осей $a : b : c = 1.0609 : 1 : 0.7094$, $\beta = 91^\circ 47'$.

Достоверно известно 14 простых форм γ -серы: $\{010\}$, $\{100\}$, $\{110\}$, $\{210\}$, $\{012\}$, $\{011\}$, $\{101\}$, $\{111\}$, $\{\bar{1}11\}$, $\{001\}$, $\{230\}$, $\{121\}$, $\{221\}$ и одна сомнительная форма $\{321\}$.

Кристаллы обычно очень мелкие. Различаются следующие типы кристаллов: изометричные, таблитчатые по $[010]$ (рис. 5, *a*, *б*), короткопризматические, дипирамидальные, реже игольчатые по $[001]$. Искусственно чаще всего получают таблитчатые по $[010]$ кристаллы. Иногда встречаются скелетные кристаллы. Двойники редки, по $\{101\}$; детально не изучены.

γ -Сера в природе встречается очень редко. Она известна в фумаролах Вулкано (Липарские острова, Италия) с α - и β -серой; в Гавирно около Летолице (Чехословакия) — как продукт изменения пирита в конкрециях с лимонитом в виде хорошо образованных листоватых кристаллов в парагенезисе с β -серой; в бурогольных слоях Вакерсдорфа в Баварском Пфальце (ФРГ), также как продукт окисления сульфидов.

Аморфная μ-сера, как показали исследования, не существует в природе в виде особой фазы: она представляет собою смесь аморфной и кристаллической серы. Вообще она постоянно образуется в земной коре, но быстро переходит в кристаллические модификации, обычно в α-серу.

Аморфная пластичная сера наблюдалась в Японии, на серном руднике Кобуи, где она образует гели, эмульсии, оолиты, конкреции.

В оз. Иксахо у потухшего вулкана Такуамбурро южнее г. Гватемалы серный ил сложен аморфной μ-серой в виде мельчайших капель 0.01—0.1 мм. Они не растворимы в сероуглероде, но на воздухе быстро переходят в α-серу. Образовалась аморфная сера в результате жизнедеятельности бактерий *Beggiatoa*, превращающих сероводород fumarol в серную кислоту (Ljunggren, 1960).

В качестве аморфной серы нередко описываются широко распространенные на серных рудниках сметаноподобные натски, сталактиты и корочки современной серы, но они являются гелями, дисперсная фаза которых представлена не аморфными шариками, а мельчайшими кристалликами α-серы (Юшкин, 1960, 1962в, 1963а).

Аморфная сера искусственно получается при быстром охлаждении расплавленной серы, при разложении полисульфидов, действием ультрафиолетовых лучей на раствор серы в сероуглероде. В наших опытах по кристаллизации серы из пересыщенных растворов в хлороформе одновременно с прекрасно ограненными кристалликами α-серы осаждались молочно-белые шарики аморфной μ-серы, имеющие блестящую стекловатую поверхность. В результате раскристаллизации в α-серу они быстро приобретали радиальнолучистое строение. Предварительное ультрафиолетовое облучение раствора значительно увеличивало количество образующихся шариков μ-серы.

Интересно привести некоторые данные о наблюдениях над полиморфическими превращениями серы, имеющие минералогенетическое значение.

При одинаковых условиях, но в зависимости от модификации затравки может кристаллизоваться одновременно и ромбическая и моноклинная сера. Если в U-образную трубку насыпать серы и осторожно расплавить ее, погрузив в соляную ванну, то медленным понижением температуры ее можно переохладить до 100° С. Затем в одно колено помещается кристаллик ромбической серы, а в другое — моноклинной. В результате в каждом колене будет кристаллизоваться соответствующая затравке модификация и одновременно будут расти кристаллы двух сингоний (Кузнецов, 1954).

Кристаллы моноклинной серы при длительном хранении при комнатной температуре разделяются на множество микроскопически мелких кристалликов серы, ромбические же, наоборот, при продолжительном нагревании превращаются в моноклинные, становятся из мутных прозрачными.

При охлаждении расплавленная сера кристаллизуется в моноклинные янтарно-темные кристаллики, которые, однако, быстро переходят в ромбические. Уже через несколько дней после охлаждения в некоторых местах появляются светло-желтые пятна, медленно расширяющиеся, пока все моноклинные кристаллы не превратятся в агрегаты ромбических.

Моноклинные кристаллы β- и γ-серы в некоторых случаях могут сохраняться длительное время при обыкновенных условиях, не разрушаясь и не превращаясь в ромбическую модификацию. Так, обнаруженные И. Секаниной (1962) на месторождении Жеравиц в Южной Моравии тонкопластинчатые (1×10^{-4} — 3×10^{-4} мм) кристаллы γ-серы пролежали в лаборатории исследователя 17 лет, не изменив структуры. В то же время

более толстопластинчатые кристаллы серы из месторождения Гавирна в Северо-Западной Моравии быстро превращались в α -серу. Этот факт, видимо, можно объяснить тем, что внутренние напряжения, возникающие при изменении внешних факторов (например, колебания температуры), вследствие тонкости пластинок недостаточны для возбуждения перекристаллизации.

Г л а в а IV

РЕАЛЬНЫЕ КРИСТАЛЛЫ РОМБИЧЕСКОЙ СЕРЫ

Геометрическая кристаллография рассматривает кристаллы как идеальные тела, кристаллообразующие частицы (ионы, атомы или молекулы) которых расположены строго упорядоченно и образуют геометрически правильную трехмерную структуру без каких-либо дефектов.

Совершенно ясно, что близкими к идеальным построениям являются лишь кристаллографические модели, всякий же реально существующий кристалл значительно отличается от его идеализированной схемы. Как отметил Д. Б. Гогоберидзе (1952), «представление об идеальном кристалле является большей идеализацией, чем, например, представление об идеальном газе в физике» (стр. 8). Форма любого кристалла представляет собою результат взаимодействия структуры и внешних условий роста и может изменяться с изменением этих условий. Отсюда вытекает необходимость тщательного изучения внешней формы реальных кристаллов со всеми их дефектами и несовершенствами. Поэтому в последние годы появляется в печати все больше и больше работ, посвященных исследованию кристалломорфологии именно реальных кристаллов. Учение о реальных кристаллах минералов нашло наиболее полное отражение в многочисленных статьях И. И. Шафрановского и его трех монографиях (Шафрановский, 1957, 1960б, 1961), специально посвященных этому вопросу. По определению И. И. Шафрановского (1961), «внешние формы реальных природных кристаллов со всеми их осложнениями и отклонениями от идеальных геометрических абстракций должны играть в минералогии роль, отчасти сходную с ролью руководящих ископаемых в исторической геологии. Они дают нам ценные указания не только о веществе минерала, но и о физико-химических особенностях минералообразующей среды» (стр. 3).

Отклонение форм реальных кристаллов от идеальных очень четко выступает на кристаллах самородной серы, поэтому мы сочли необходимым специально остановиться на кристалломорфологии реальных кристаллов и описать те несовершенства и дефекты, которые наиболее характерны для кристаллов этого минерала.

ВЕЛИЧИНА КРИСТАЛЛОВ

Для самородной серы вообще не характерны особенно крупные кристаллы и кристаллы-гиганты. В большинстве месторождений сера мелко- и среднекристаллическая с размером отдельных индивидов от миллиметра до нескольких сантиметров.

Особенно мелки кристаллы вулканогенной серы, образовавшейся при окислении сероводорода в газовой фазе или выпавшие из нефтяных растворов. Они редко достигают размера в несколько миллиметров. Более крупными кристаллами отличаются метасоматические по гипсу месторождения серы и месторождения типа выполнения. Наиболее распространен-

ными в них являются кристаллы величиною от 0.5 до 2.5 см, составляющие обычно 50—70% от всей массы окристаллизованной серы.

Максимальным размером монокристаллов серы, еще довольно хорошо сохраняющим форму одиночного многогранника, можно принять размер в 5—7 см. Кристаллы длиной более 5 см по третьей кристаллографической оси встречаются хотя и редко, но почти во всех эпигенетических месторождениях. Так, в месторождениях Предкарпатья, по данным Б. И. Сребродольского (1962), наиболее крупные монокристаллы серы имеют размер 4—5 см, в Шорсу нам нередко удавалось находить кристаллы в 5—7 см длиной, такого же размера кристаллы битуминозной серы удается находить и в минерализационных полостях Алексеевского и Водинского месторождений в Куйбышевской области. Во многих музеях экспонируются прекрасно ограненные кристаллы величиною в 6—7 см из андалузийских месторождений Испании.

В литературе встречаются указания на находки и более крупных кристаллов, однако довольно несовершенных, представляющих собою параллельные сростки. Нами в одной из минерализационных полостей Шорсуйского месторождения был встречен параллельный сросток, по общей форме близкий к одиночному многограннику, длина которого по третьей кристаллографической оси составляла 12 см. На месторождениях Средней Волги удается находить кристаллы грубомозаичного строения размером до 20—30 см по длинной оси. М. А. Менковский в своей книге (1949) упоминает, что самый большой из известных кристаллов серы имеет длину 6 м, не указывая, к сожалению, где этот кристалл был найден. Доломье (Dolomieu, 1788) в свое время также описал однородный кристалл прозрачной серы, достигающий 6 м в длину, и, может быть, размер этого кристалла-гиганта можно принять как предельный для самородной серы.

РЕАЛЬНАЯ ЧАСТОТА ПРОСТЫХ ФОРМ И ИХ КОМБИНАЦИИ

Реальная частота встречаемости простых форм на кристаллах ромбической серы несколько отличается от теоретической и, кроме того, заметно различна для месторождений разных генетических типов. Из табл. 12, в которой сведены наиболее убедительные данные о реальной частоте простых форм серы для всех основных типов месторождений, видно, что морфологически наиболее важной, встречающейся абсолютно на всех кристаллах серы формой является ромбическая дипирамида {111}. Часто встречаются (более 50%) также дипирамида {113}, пинакоид {001} и ромбическая призма {011}. Все эти формы относятся к статистически важным для всех типов месторождений и обладают не только наибольшей частотой встречаемости, но также наибольшей устойчивостью по месторождениям и наибольшей комбинационной устойчивостью. Сравнительно высокую частоту встречаемости имеют грани дипирамиды {115} и призмы {110}, но они менее устойчивы по месторождениям. Все другие простые формы относятся к редким и весьма редким, но именно они имеют наибольшее типоморфное значение.

Рассмотрим реальную частоту простых форм по типам месторождений.

В месторождениях метасоматического типа и типа выполнения кристаллы серы обычно образованы лишь четырьмя формами {111}, {001}, {113} и {011} с редко встречающимися на некоторых месторождениях {115}, {112}, {110} и {101}. Следует отметить, что иногда на месторождениях этого типа описывается значительно больше простых форм. Так, на месторождении Шорсу нами было встречено 125 форм и среди них несколько новых, не обнаруженных ранее, например {124}, {354}, {3·5·10} и др. Однако эти формы являются формами растворения, а не роста. Исключение составляют кристаллы серы из Клодавы, описанные А. Лашкевичем (Lasz-

Реальная частота встречаемости простых форм на кристаллах ромбической серы

Простые формы	Экзогенные месторождения														
	метасоматический по гипсу тип														
	Шоруйское (Средняя Азия)	Чангырашское (Средняя Азия)	Гаурлакское (Средняя Азия)	Розольское (Предкарпатье)	Слоевское (Средняя Волга)	Чекурюкское (Крым)	Тарлобкер (Польша)	Слоцковское (Польша)	Чарковское (Польша)	Клолава (Польша)	Санбоэ (Франция)	Ли (Франция)	Реймс (Франция)	Кониль (Испания)	среднее по метасоматическим
{111}	100	100	100	100	+	+	100	+	+	100	+	+	+	+	100
{001}	99.3	85	18	83.3	+	+	19	+	+	9.7	+	+	+	+	85
{113}	100	99	20	100	+	+	57.1	+	+	19.5	+	+	+	+	95
{011}	99.5	99	5	100	+	+	33.3	+	+	27.0	+	+	+	+	95
{115}								+		9.7			+		n
{101}				4.2						4.8					0. n
{112}							4.3			19.5			+		0. 0n
{010}										12.2					r
{013}										2.4			+		r
{133}										22.0					r
{131}										17.0					r
{135}										7.2					r
{103}										2.4					r
{100}														+	r
{331}										9.7					r
{117}										2.4					r
{114}										2.4					r
{311}										9.7					r
{313}										2.4					r
{315}															r
{221}										14.6					r
{110}				8.3	+		4.3			14.6	+	+		+	n
Автор.	Наши данные.		Б. И. Сребродольский (1962).	В. И. Вернадский (1903).	С. П. Попов (1938).	A. Laszkiewicz (1956).	S. Kreutz (1916).	О. А. Шкляревский (1903).	A. Laszkiewicz (1959).	A. Lacroix (1897).	S. Calderon (1910).	В. И. Вернадский (1903).			

Таблица 12 (продолжение)

Простые формы	Экзогенные месторождения															
	тип выполнения								тип разложения битумов		тип разложения сульфидов					
	гидрогенный				аэрогенный				Голубиномыское (Крым)	кристаллы из сернистых нефтей	эндогенных		экзогенных			
	Балаши́нское (Средняя Азия)	Гинсали́нское (Дажестан)	Аргунское (Кавказ)	Трускавецкое (Предкарпатье)	Челекен (Средняя Азия)	Давыдильское и Аликульское	Порсу — приповерхностное (Средняя Азия)	среднее по аэрогенным			Березовское (Урал)	Мадриакское (Австрия)	Ильямьское (Крым)	Гаварна (Чехословакия)	Вестфалийские (ФРГ)	Малинское (Франция)
{111}	+	+	+	+	+	100	100	100	+	+	+	+	+	+	+	+
{001}	++	++	++	++	++	37.1	98	50	++	++	++	+	++	+	++	++
{113}	++	++	++	++	++	70	72	70	++	+	+	+	+	+	++	++
{011}	++	+	++	+	+	92.4	92	90	++	+	+	+	+	+	++	++
{115}	++	+	+												++	++
{101}	++														++	++
{112}	++														++	++
{010}	++														++	++
{013}	+														++	++
{133}															++	++
{131}															++	++
{135}															++	++
{103}															++	++
{100}															++	++
{331}	+														++	++
{117}															++	++
{114}															++	++
{311}															++	++
{313}															++	++
{315}															++	++
{221}	+														++	++
{110}	+														++	++
Автор.	В. И. Вернадский (1903).	К. Лазаренко и др. (1962).	О. А. Шкляревский (1903).	В. М. Будько (1958).	Наши данные.	С. П. Попов (1938).	Наши данные.	В. И. Вернадский (1903).	Е. Калег (1961).	С. П. Попов (1903).	J. Sekanina (1931).	А. С. Уклонский (1940).	А. Lacroix (1837).			

Таблица 12 (продолжение)

Простые формы	Вулканогенные месторождения											Среднее по Ниггли (Niggli, 1923)	Среднее по В. Ф. Алявдину (1938)	Среднее по нашим данным
	Курильская дуга	Ребек (Венгрия)	Ньямлагира (Африка)	Пью-де-дом (Франция)	Гваделупа (Английские острова)	о. Реюньон (Индийский океан)	Нордзелебес	Везувий (Италия)	Вулкано (Италия)	Сабо	среднее по вулканогенным			
{111}	100	+	+	+	+	+	+	+	+	+	100	100	100	100
{001}	12	+	+	+	+	+	+	+	+	+	10	91	55	80
{113}	51	+	+	+	+	+	+	+	+	+	50	91	63	85
{011}	38	+	+	+	+	+	+	+	+	+	40	77	56	90
{115}	24		+	+	+	+	+	+	+	+	20	49	27	10
{101}			+	+	+	+	+	+	+	+	n	42	26	0.n
{112}				+	+	+	+	+	+	+	0.n			0.0n
{010}					+	+	+	+	+	+	n	50	31	r
{013}					+	+	+	+	+	+	0.n			r
{133}	15		+	+	+	+	+	+	+	+	n			r
{131}	2		+	+	+	+	+	+	+	+	n			r
{135}	8		+	+	+	+	+	+	+	+	n			r
{103}				+	+	+	+	+	+	+	0.n			r
{100}	5			+	+	+	+	+	+	+	n	24	17	r
{331}			+	+	+	+	+	+	+	+	0.n			r
{117}	2			+	+	+	+	+	+	+	0.n			r
{114}				+	+	+	+	+	+	+	0.n			r
{311}					+	+	+	+	+	+	0.n			r
{313}						+	+	+	+	+	r			r
{315}							+	+	+	+	r			r
{221}								+	+	+	r			r
{110}	25		+	+	+	+	+	+	+	+	20	55	34.5	10
Автор.	Наши данные с использованием данных Е. К. Лазаренко и др. (1965).	L. Tokodi (1934).	I. Melon (1934).	A. Lacroix (1897).			P. Niggli (1923).							

Примечание. Кроме перечисленных простых форм, на Своцовском месторождении встречены {119}, на Кладавском месторождении — {130}, {551}, {122}, {211}, {1'9'15}, на месторождении Гаварна — {210}, {012}, {230}, {121}, на Курильской дуге — {023} {031}, на месторождениях Ньямлагира — {211}, {120}, Сабо — {119}, n — целые проценты, 0.n — десятые доли процента, 0.0n — сотые доли процента, r — редкие формы, + — очень редкие.

kiewicz, 1959). Они исключительно богаты простыми формами (25 форм). Можно было бы предположить, что появление такого большого количества форм на кристаллах кладовской серы связано с их естественным травлением, но А. Лашкевич в одном из своих писем к автору утверждает, что на кристаллах серы нет совсем следов травления и даже редкие формы яв-

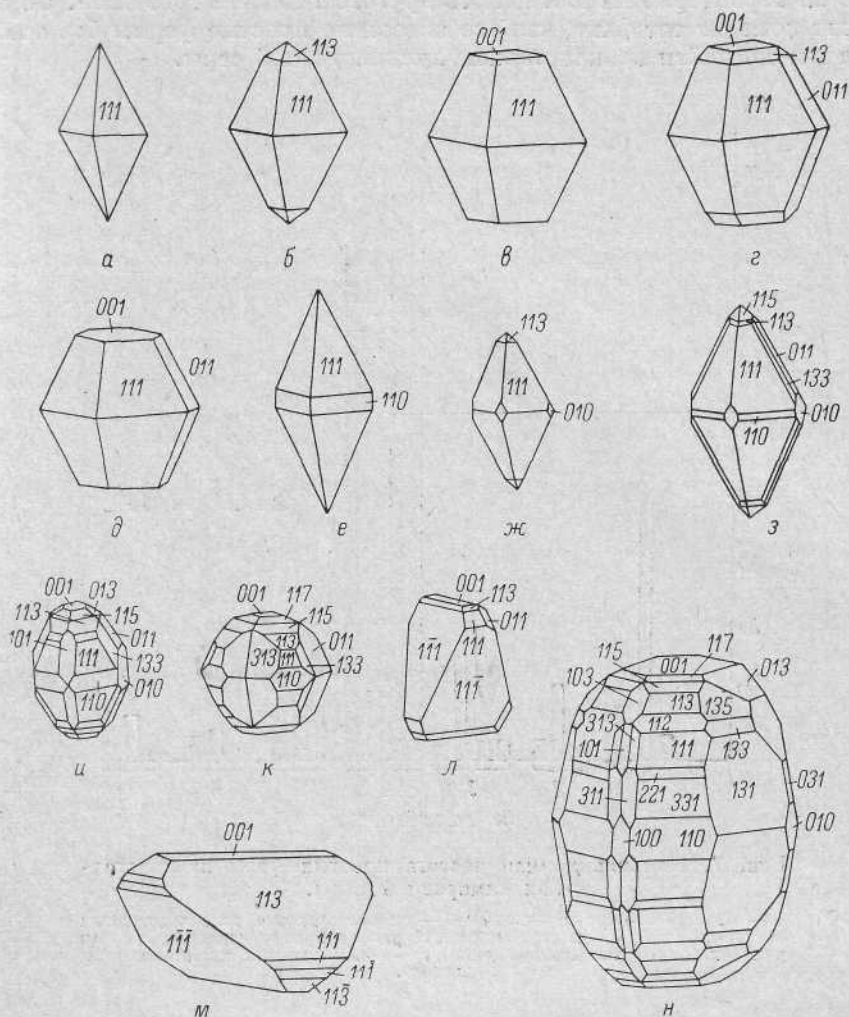


Рис. 6. Примеры комбинаций простых форм на природных кристаллах ромбической серы.

а — Гаурдак (СССР); б — Курильские острова (СССР); в — Чангырташ (СССР); з — Шорсу (СССР); д — з — Курильские острова (СССР); и — Сольфатара (Италия); к — Фениксвил (США); л — Чиваччана (Италия); м — Ракальмутто (Италия); н — о. Саба.

ляются формами роста. Причину разнообразия форм А. Лашкевич видит в медленном росте кристаллов при замещении серой редких зерен ангидрита в соляной толще.

В месторождениях типа выполнения, особенно в аэрогенных, все другие формы, кроме четырех главных, встречаются еще реже. То же самое можно сказать и о месторождениях серы, образовавшихся при разложении серосодержащих битумов.

На кристаллах серы, образующихся при разложении как экзогенных, так и эндогенных сульфидов, обычно встречается значительно больше

простых форм, чем на кристаллах из месторождений других экзогенных типов.

Резко выделяются по реальной частоте простых форм вулканогенные месторождения. Кристаллы вулканической серы либо образованы лишь одной дигипирамидой {111}, либо обладают таким разнообразием форм, какое не характерно ни для какого другого генетического типа. Об этом говорит хотя бы тот факт, что все известные простые формы без особого труда можно найти на кристаллах вулканогенной серы.

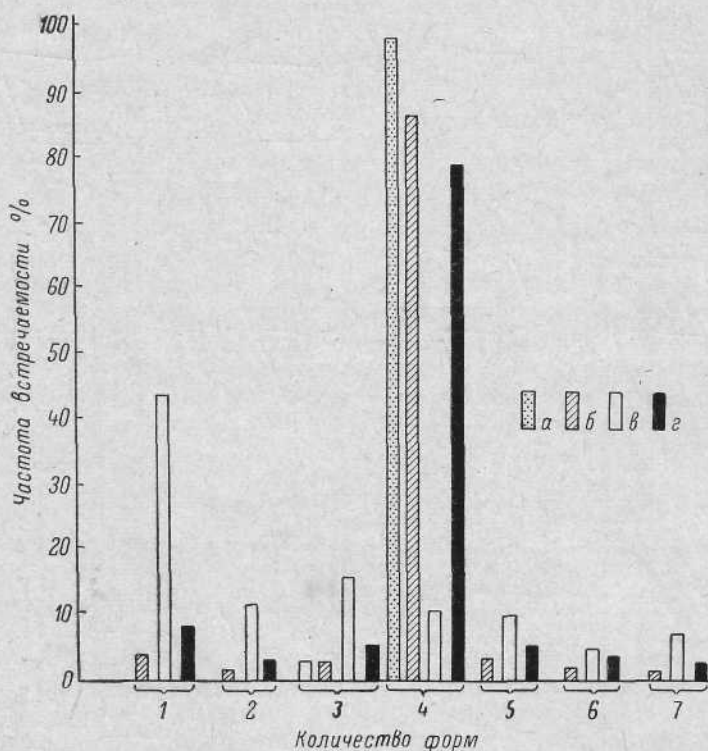


Рис. 7. Комбинационная частота простых форм на кристаллах самородной серы.

а — Шорсуйское месторождение; б — средняя частота для экзогенных месторождений; в — месторождения Курильской дуги (средняя частота для вулканогенных месторождений); г — общая средняя комбинационная частота.

Приведенные в табл. 12 данные о статистической важности простых форм для кристаллов из отдельных типов месторождений могут быть использованы как типоморфный признак. Средние значения частоты встречаемости получены с учетом относительных запасов серы разных типов в земной коре, а не составлены по рисункам из кристаллографических атласов и сводок, и поэтому они заметно отличаются от данных П. Ниггли и В. Ф. Алявдина. Они более точно отражают реальную частоту простых форм, хотя и указывают лишь порядок цифр.

В соответствии с частотой встречаемости простых форм находятся и их комбинации. Среди кристаллов серы можно обнаружить как простые, образованные одной формой {111}, так и весьма сложные, в ограничении которых участвуют до 20 и более форм (рис. 6). Детальный анализ комбинаций простых форм дан П. Ниггли в его сводной статье по кристалломоρφологии серы (Niggli, 1923), поэтому здесь мы ограничимся лишь новыми сведениями о их комбинационной частоте.

Комбинационная частота простых форм на кристаллах серы из экзогенных и вулканогенных месторождений совершенно различная (рис. 7).

Около 85% кристаллов серы экзогенных месторождений образованы комбинацией четырех форм: $\{111\}$, $\{113\}$, $\{001\}$ и $\{011\}$. Кристаллы, образованные одной формой $\{111\}$, составляют всего около 4%; комбинаций двух форм $\{111\}$ и $\{113\}$, или $\{111\}$ и $\{001\}$, или $\{111\}$ и $\{011\}$ — 3%; комбинаций трех форм $\{111\}$ с $\{113\}$ и $\{001\}$ или с $\{115\}$ и $\{011\}$ — 2%; комбинаций форм $\{111\}$, $\{113\}$, $\{001\}$, $\{011\}$ и $\{115\}$ или $\{110\}$ — 3%. Комбинации из большего числа простых форм очень редки.

На кристаллах серы вулканогенных месторождений, общее представление о которых дают кристаллы из месторождений Курильской дуги (Лазаренко и др., 1965), наиболее распространены (более 40%) кристаллы с одной формой $\{111\}$ и комбинацией трех форм $\{111\}$, $\{113\}$, $\{011\}$ (17%). Довольно часты кристаллы, представляющие комбинации двух, четырех, пяти, шести и семи форм. Более сложные многогранники очень редки.

Средняя гистограмма комбинационной частоты простых форм (рис. 7) имеет вид, более близкий к гистограмме экзогенной серы, чем к вулканогенной, поскольку их количественное соотношение равно примерно 1 : 10.

Комбинационная частота наряду с реальной частотой встречаемости простых форм также может быть использована в качестве типоморфного признака.

Причины изменения формы кристаллов серы разбираются ниже (в главе V).

ОБЛИК И ГАБИТУС КРИСТАЛЛОВ

Для характеристики облика кристаллов серы мы пользуемся соотношением их величин по трем кристаллографическим направлениям (a , b , c) и выделяем в соответствии с количеством комбинаций этих отношений четыре типа облика, как это предлагает Н. К. Разумовский (1960): изометричный, удлинённый (вытянутый вдоль оси c), укороченный (таблитчатый) и брусковидный. Последний тип облика введен взамен предложенного Н. К. Разумовским анизометричного (досковидного) облика, который для серы не характерен. Это позволяет отличать удлинённые по оси a кристаллы от удлинённых по оси c . Б. И. Сребродольский (1962) выделяет среди укороченных кристаллов, кроме таблитчатых, еще пластинчатые и листоватые, отличающиеся весьма значительной степенью укороченности по оси c , однако это вряд ли целесообразно, так как комбинация отношений длин остается той же ($a=b > c$). Представление о типах облика кристаллов серы дает рис. 8, поэтому мы не будем останавливаться на их более подробной характеристике.

Можно заметить, что все типы облика определяются относительной степенью развития граней различных простых форм. Так, изометричный, удлинённый и укороченный облик определяются соотношением величин граней пинакоида $\{011\}$ и дипирамиды $\{111\}$, а брусковидный — соотношением граней призмы $\{011\}$ и дипирамиды $\{111\}$.

На всех месторождениях серы наиболее широко распространены изометричные, удлинённые и укороченные (таблитчатые) кристаллы, а брусковидные очень редки.

Для каждого месторождения характерна своя частота обличков. Сравним, например, Шорсуйское (Средняя Азия) и Роздольское (Предкарпатье) месторождения.

В Шорсу (рис. 8) удлинённые кристаллы составляют 38.25%, изометричные — 45.55%, таблитчатые — 14.20%, а брусковидные лишь 2.00%. На Роздольском месторождении (Сребродольский и Юшкин, 1966а) резко преобладают кристаллы вытянутого облика, составляя 52.8% от всех на-

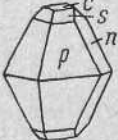



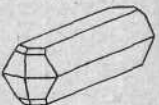


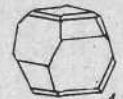
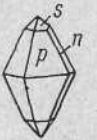


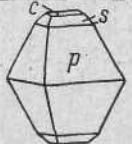





Комбинации форм				Габитус кристаллов, %	Облик кристаллов, %			
$c \{001\}$	$n \{011\}$	$p \{111\}$	$s \{113\}$		вытянутый	изометричный	таблитчатый	брусковидный
+	+	+	+	 97.00	 37.00	 44.00	 14.00	 2.00
				 1.50	 0.50	 1.00		
-	+	+	+	 0.70	 0.50	 0.20		
+	-	+	+	 0.50	 0.25	 0.25		
+	+	+	-	 0.30		 0.10	 0.20	
				100.00	38.25	45.55	14.20	2.00

Рис. 8. Облик и габитус кристаллов серы Шорсуйского месторождения и частота их встречаемости.

блюдаемых. Количество укороченных многогранников примерно вдвое меньше изометричных, а брусковидные кристаллы встречаются еще реже, чем в Шорсу. Интересно отметить, что изометричные и удлиненные кристаллы, как правило, битуминозны, в то же время таблитчатые всегда свободны от примесей битумов.

Кристаллы вулканогенной серы имеют преимущественно удлиненный облик, редко изометричный и очень редко — укороченный.

Габитус кристаллов серы мы характеризуем совокупной формой всего кристалла без детализации отдельных его простых форм (Шафрановский, 1957), следовательно, он, так же как и облик, определяется относительной степенью развития тех или иных граней. Для кристаллов серы характерны следующие габитусы: дипирамидальный, пинакоидально-дипирамидальный, пинакоидальный, псевдотетраэдрический и призматический. Дипирамидальные кристаллы обычно являются удлиненными, пинакоидально-дипирамидальные — изометричными, пинакоидальные — таблитчатыми, призматические — брусковидными, поэтому соотношение между ними на месторождениях примерно то же, что и между соответствующими типами облика. Псевдотетраэдрические кристаллы образованы попарно неравноммерным развитием граней дипирамиды {111}, понижающим их симметрию. Этот габитус, довольно характерный для кристаллов шорсуйской серы, редок в Предкарпатье.

ГИПОМОРФИЯ КРИСТАЛЛОВ

Гипоморфией В. Клебер (Kleber, 1956) назвал явление понижения морфологической симметрии кристаллов по сравнению с их структурной симметрией. Случаи гипоморфии известны для кристаллов многих минералов, и особенно четко это явление наблюдается на кристаллах ромбической серы. Часто ромбическая сера кристаллизуется в виде отчетливых тетраэдров и даже у дипирамидальных кристаллов при внимательном рассмотрении можно заметить некоторые различия в дипирамидах, показывающие, что дипирамида состоит как бы из двух тетраэдров.

На тетраэдрическое развитие кристаллов ромбической серы впервые указал еще в 1838 г. Маравинья (Maravigna, 1838), изучавший кристаллы сицилийских месторождений; он считал эти отклонения от ромбодипирамидальной симметрии случайными. Г. Рат (Rath, 1875) среди тех же кристаллов серы из Сицилии описал уже прекрасно развитые тетраэдры. Явно тетраэдрические комбинации описывал также Буттгенбах на кристаллах серы из Калифорнии и А. Гамбург — на искусственных кристаллах (Вернадский, 1903). Из русских месторождений четкое тетраэдрическое развитие простых форм {113}, {115}, {112}, {221} наблюдалось только на кристаллах серы из Балашишского месторождения (Вернадский, 1903).

На тетраэдрическое строение кристаллов, кроме их кристалломорфологии, указывает также морфология фигур искусственного и естественного травления (Rosicky, 1923; Nowak, 1930) и описанная Буттгенбахом штриховка (вероятно, штриховка растворения) на плоскости пинакоида {001} параллельно ребру (001) : (110) (Вернадский, 1903).

Основываясь на перечисленных выше фактах, некоторые авторы (Вернадский, 1903; Алявдин, 1938, и др.) считают, что ромбическую серу следует относить не к дигирноаксиальному (ромбодипирамидальному) виду симметрии, которому соответствует установленная рентгенографически ее структурная симметрия $3L_2\bar{3}PC$ — (mmm), а к дигирноаксиальному (ромботетраэдрическому) с симметрией $3L_2$ (222).

Однако для отнесения ромбической серы к дигирноаксиальному виду симметрии в настоящее время имеется очень мало оснований. Во-первых,

рентгенографические исследования точно указывают на дигирнопланаксильный вид симметрии, во-вторых, типичные тетраэдры серы встречаются лишь на отдельных месторождениях, для которых они к тому же не являются руководящим габитусным типом. Характер штриховки растворения и симметрия фигур травления изучены еще настолько слабо, что по ним вряд ли можно судить о симметрии кристаллов, кроме того, на симметрию фигур травления может накладываться симметрия активного растворителя и обуславливать значительно пониженную суммарную симметрию. Не случайно, что только фигуры травления, полученные воздействием поверхностно-активных растворителей, указывают на ромботетраэдрическую симметрию серы (Novak, 1930).

На Шорсуйском серном месторождении среди нескольких тысяч просмотренных образцов нами встречено только три типичных тетраэдрических кристалла. Лишь немногим чаще встречаются и близкие к идеаль-

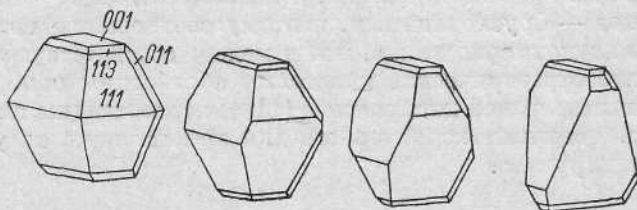


Рис. 9. Постепенный переход от кристаллов серы усеченнодипирамидального габитуса к тетраэдрическим (Шорей).

ным ромбодипирамидальные кристаллы, так как попарно неравномерное развитие соседних граней дипирамид создает впечатление, что каждая дипирамида представляет собою комбинацию двух тетраэдров. Различия в величине граней на кристаллах из различных минерализационных полостей могут быть от чуть заметных до весьма существенных, причем интересно отметить, что относительная величина одних и тех же граней на кристаллах серы одной генерации из одной и той же минерализационной полости одинакова. Из общей же массы кристаллов, взятых со всего месторождения, всегда можно подобрать ряд, показывающий постепенный переход от ромбодипирамидальных кристаллов к тетраэдрическим (рис. 9).

Такое же нечетко тетраэдрическое или, вернее, псевдотетраэдрическое развитие кристаллов ромбической серы характерно для многих других осадочных месторождений (предкарпатские, средневожские, сицилийские и др.), но не наблюдалось, например, на месторождениях, в которых сера образовалась в результате разложения сульфидов.

Таким образом, типичные тетраэдрические кристаллы серы распространены относительно редко и характерны лишь для месторождений определенных генетических типов. Отмечается неравномерное развитие каждой пары «тетраэдров», составляющих одну дипирамиду, на кристаллах разных генераций и кристаллах одной генерации из различных минерализационных полостей и в то же время одинаковая относительная величина этой неравномерности на кристаллах одной генерации из одной и той же полости. Все это позволяет утверждать, что гипоморфия не отражает их внутренних свойств, а является результатом влияния физико-химических особенностей минералообразующей среды, связанных со спецификой отдельных месторождений и даже их локальных участков. К этому выводу пришел и Дж. Руайе (Rouey, 1930), показавший, что тетраэдрическая форма кристаллов серы возникает под влиянием асимметричной среды — активных углеводородов. Данные Дж. Руайе подтверждаются и геохими-

ческими особенностями формирования месторождений, для которых характерно тетраэдрическое развитие кристаллов. Сера в них парагенетична нефти, и вмещающие серу породы и минералообразующие растворы, как правило, содержат органические вещества нефтяного типа. Видимо, чем больше содержание в растворе поверхностно-активных органических веществ, тем более четкое тетраэдрическое развитие получают выросшие из него кристаллы ромбической серы. Интересно, что тетраэдрическое развитие коричневато-желтых битуминозных кристаллов выражено более четко, чем лимонно-желтых. В лабораторных условиях при кристаллизации серы из таких растворителей, как сырая нефть или скипидар, получаются отчетливые тетраэдры ромбической серы.

КРИСТАЛЛОМОРФОЛОГИЯ ДВОЙНИКОВ

Двойники кристаллов серы очень редки. До сих пор известны двойники лишь по пяти законам: e {101}, m {110}, n {011}, p {111} и s {211}. Из них чаще всего встречаются и лучше всего изучены двойники по e {101}. Двойники серы из предкарпатских серных месторождений детально изучались Б. И. Сребродольским (1960) и описаны в основном по его данным, дополненным материалами по другим месторождениям (Сребродольский и Юшкин, 1966а; Laszkiewicz, 1956; Вернадский, 1912; Rath, 1875; Zepharovich, 1876, и др.).

Двойники по e ({101}) имеют чаще всего вид четырехгранных призмочек с углами между гранями, равными $106^{\circ}25'$ и $73^{\circ}35'$. Иногда такие призмочки настолько тонкие, что при значительной своей длине имеют форму игolocек (рис. 10, g — $ж$). Двойниковое строение кристаллов хорошо видно под микроскопом. Обычно у двойников заметны два участка, вытянутые параллельно его удлинению. При вращении столика микроскопа отчетливое погасание с углом в 23° появляется только у одного индивида. В некоторых случаях гаснут лишь отдельные небольшие участки, имеющие обычно неровные ломаные границы с негаснущей частью.

По внешнему виду можно различить кристаллы с хорошо развитыми индивидами (рис. 10, $б$, $г$), имеющие характер монокристаллов (рис. 10, $а$, $в$ — $д$, $и$, $к$) и двойники, у которых развита способность к параллельному срастанию (рис. 10, $е$, $ж$).

На двойниках серы по e {101} наиболее развиты грани дипирамиды p {111}, которых всегда насчитывается восемь. Комбинация четырех таких граней (по две грани с каждого индивида) обуславливает призматический габитус двойников. Грани дипирамиды s {113}, призмы n {001} и пинакоида c {001} имеют подчиненное значение.

Двойники по m {110} встречаются значительно реже. По внешнему виду (рис. 11, $а$, $б$) они имеют характер монокристаллов, но входящие углы между гранями ясно указывают на их двойниковое строение.

Под микроскопом в скрещенных николях на {001} легко обнаруживается двойниковое строение. Оно проявляется в виде неправильных участков, симметрично погасающих относительно удлиненных граней двойника. Угол между этими погасающими участками — 78° (по гониометрическим данным — $78^{\circ}13'$, вычисленный — $78^{\circ}14'$).

На каждом индивиде наиболее развиты по четыре дипирамидальные грани p {111} и s {113}. В сочетании с такими же гранями второго индивида они придают двойникам удлинённый облик. Грани форм c {001} и n {011} чаще всего имеют подчиненное значение.

Углы между гранями в двойниках по {110} — $s : s = 163^{\circ}00'$, $p : \bar{p} = 156^{\circ}30'$, $n : \bar{n} = 119^{\circ}57'$ (по Сребродольскому, 1960), $s : \bar{s} = 163^{\circ}06'$, $p : \bar{p} = 157^{\circ}18'$ (по Rath, 1875).

Двойники по n $\{011\}$ встречаются очень редко. Они либо обладают хорошо выраженными индивидами (рис. 11, *а*), либо имеют вид монокристаллов (рис. 11, *б*), но всегда с четко выраженными входящими углами на

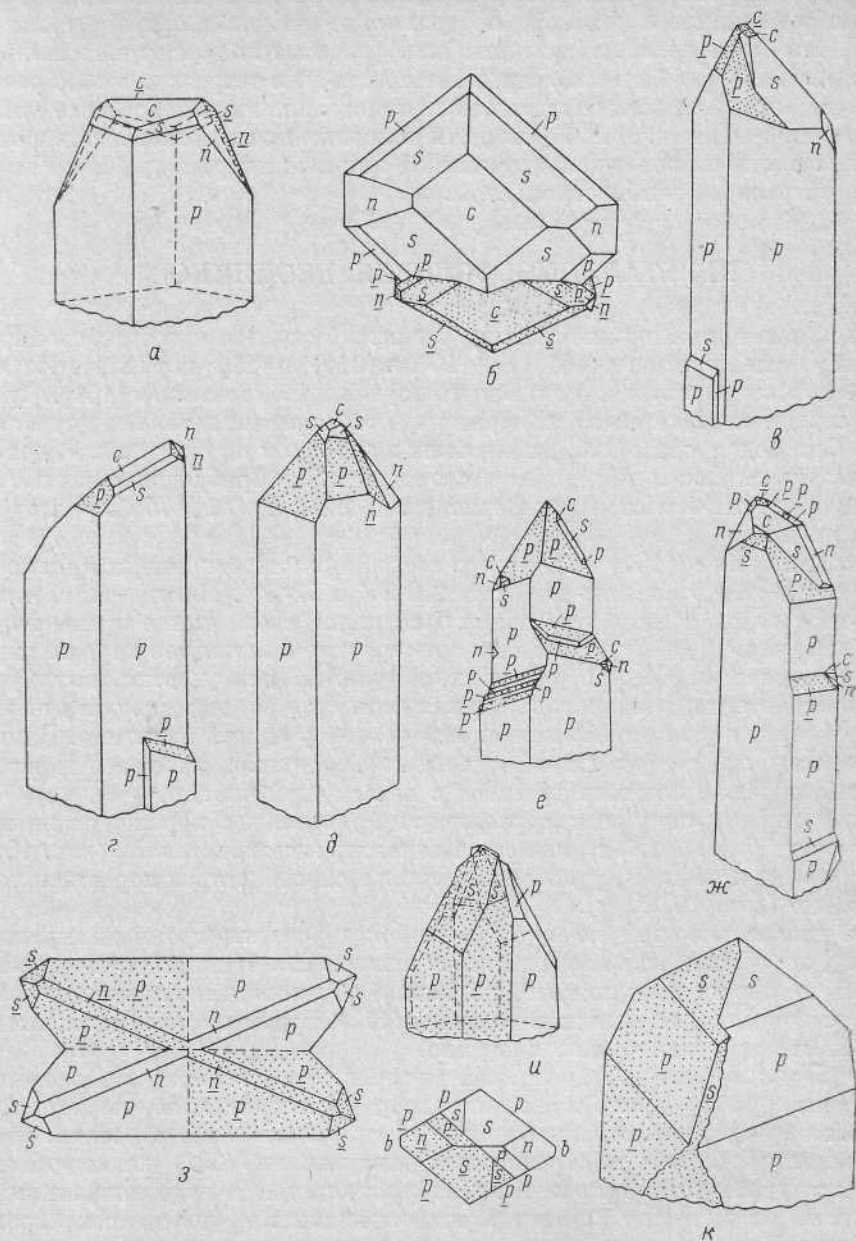


Рис. 10. Двойники α -серы по e $\{101\}$.

а — двойник серы по Дж. Дана и др. (1951); *б* — двойник серы из Тарнобжега (по Laszkiewicz, 1956); *в-ж* — двойники из Предарпатья по Б. И. Сребродольскому (1960); *з-к* — двойники по А. С. Уклонскому (1940).

вершине. Двойниковой плоскостью является грань призмы n $\{011\}$. Такие грани обычно хорошо развиты и вместе с гранями дипирамиды p $\{111\}$ придают столбчатый облик этому типу двойников.

Углы между гранями в двойниках по $\{011\}$ — $p : \bar{p} = 94^\circ 28'$, $p : \bar{p} = 135^\circ 53'$, $s : \bar{s} = 173^\circ 00'$, $n : \bar{n} = 110^\circ 30'$ (по Сребродольскому, 1960).

Двойники по $p \{111\}$ чрезвычайно редки и не изучены.

Двойник по $\zeta \{211\}$ встречен А. Лашкевичем в одном случае среди кристаллов серы из Тарнобжега. Он состоит из двух хорошо развитых инди

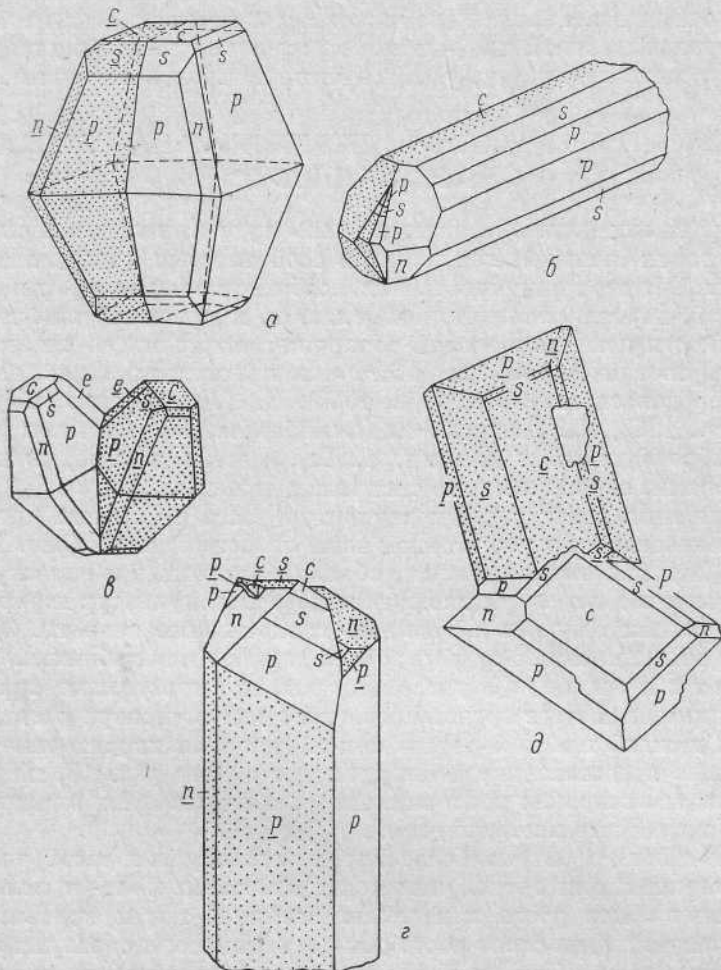


Рис. 11. Двойники серы по $m \{110\}$, $n \{011\}$ и $\zeta \{211\}$.

a — двойник по $\{110\}$ из Каттолино в Сицилии (Вернадский, 1912);
б — двойник по $\{110\}$ из Предкарпатья (Сребродольский, 1960); *в* — двойник по $\{011\}$ (Дана и др., 1951); *г* — двойник по $\{011\}$ из Предкарпатья (Сребродольский, 1960); *д* — двойник по $\{211\}$ из Тарнобжега (Zaszkiewicz, 1956).

видов (рис. 11, *д*) с угловым расстоянием между третьими пинакоидами $c \wedge \bar{c}$: измеренным — $22^\circ 54'$, вычисленным — $22^\circ 24'$. Полярные координаты φ и ϱ для \bar{c} : измеренные — $\varphi = 67^\circ 42'$, $\varrho = 22^\circ 54'$, вычисленные — $\varphi = 67^\circ 52'$, $\varrho = 22^\circ 24'$.

Таким образом, на кристаллах серы реализуются все возможные законы двойникования с общей гранью $\{hkl\}$ — 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 $\{211\}$) (по систематике В. А. Мокиевского, И. И. Шафрановского и др., 1964 г.).

Интересно отметить, что двойники α -серы, сравнительно широко развитые в предкарпатских и сицилийских месторождениях и в Гаурдаке, совершенно неизвестны в месторождениях серы других районов. Так, несмотря на тщательные поиски двойников в Шорсу мы не смогли найти ни одного сдвойникового кристалла, а все сростки, принимавшиеся раньше за двойниковые, по гониометрическим данным оказались незаконными. Видимо, наличие двойников серы почти во всех месторождениях Средиземноморской провинции отражает какую-то их характерную минералогенетическую черту, уловить которую пока невозможно.

СКУЛЬПТУРЫ РОСТА И ШТРИХОВКА НА ГРЯНЯХ КРИСТАЛЛОВ

Наличие самых разнообразных и очень ярко выраженных скульптур роста на гранях является характерной особенностью кристаллов ромбической серы. Обычно грани кристаллов, особенно крупных, покрыты макроскульптурой, хорошо различимой на глаз, но и даже кажущиеся идеальными плоскости под микроскопом обнаруживают сложную микроскульптуру. Морфология скульптур роста на кристаллах серы изучалась Б. И. Сребродольским (1961а, 1962, 1963), Е. К. Лазаренко (1947; Лазаренко и др., 1962), А. Лашкевичем (Laszkiewicz, 1956) и нами (Юшкин, 1966е, Сребродольский и Юшкин, 1966а), однако данные, приводимые этими авторами, отрывочны и не систематизированы.

При описании нерегулярных скульптур роста на гранях кристаллов серы мы пользовались предлагаемой нами классификацией (рис. 12), учитывающей плоскую конфигурацию, объемный характер и вид скульптур. Следует отметить, что могут наблюдаться формы скульптур переходных и комбинированных видов, а также их отрицательные аналоги. Элементы скульптур общеприняты: терраса, торец и плато или табличка.

Ритмические скульптуры. На кристаллах самородной серы в той или иной мере представлены все виды скульптур роста, причем на гранях каждой простой формы они имеют свои характерные особенности. Общее представление о фигурах роста дает рис. 13, на котором изображены все основные виды скульптур, обнаруженных на кристаллах серы из Шорсуйского месторождения.

Грани пинакоида $\{001\}$ наиболее богаты скульптурами роста (рис. 13, 14).

Характерными для граней пинакоида являются моно- и полицентрические линии слоев роста как прямолинейные, так и криволинейные. Прямолинейные линии слоев роста обычно замкнуты и образуют ромбические реберные рамки (реберный ромб, реже шестиугольник, представленный комбинацией реберного ромба с парारेберником). При росте множества слоев из одного центра их линии образуют концентрическую полигональную штриховку. Распространение слоев роста может идти как от центра грани, так и от ребер. В первом случае грань имеет заметно выпуклый вид, во втором — вогнутый (скелетное и антискелетное строение граней). Полицентрические линии слоев роста образуют очень сложный рисунок, причем на незавершенном слое наблюдается зарождение множества слоев второго и высших порядков. Криволинейные линии развиты на шорсуйской сере значительно реже прямолинейных, но в Предкарпатье они представлены довольно широко и при полицентрическом развитии образуют сложную мелкобугорчатую скульптуру пинакоидальных граней. Спиральная линия встречена лишь на одном кристалле из Предкарпатья и имеет криволинейную грубую форму.¹ Толщина слоев роста самая разно-

¹ Спиральные формы на пинакоидальных гранях кристаллов серы описаны S. H. Emara «Spiral formation on natural crystalline sulphur», Nature, vol. 190, № 4772.

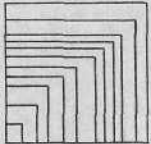

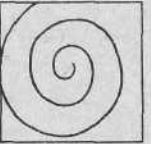
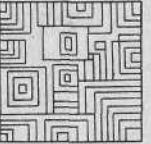

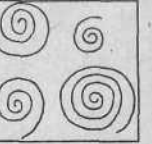
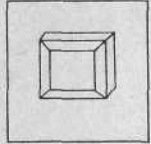
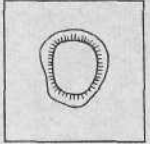
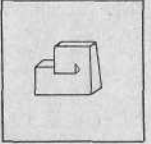
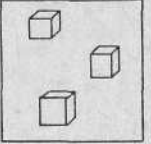
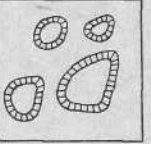
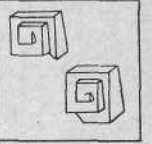
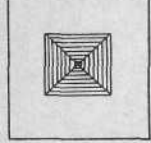


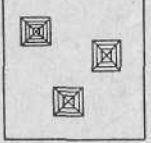
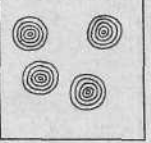
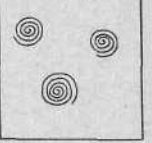
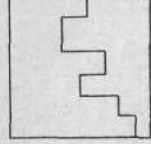
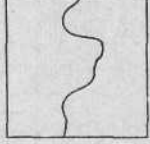

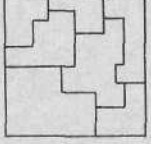
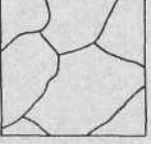
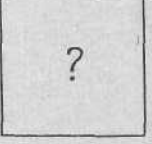
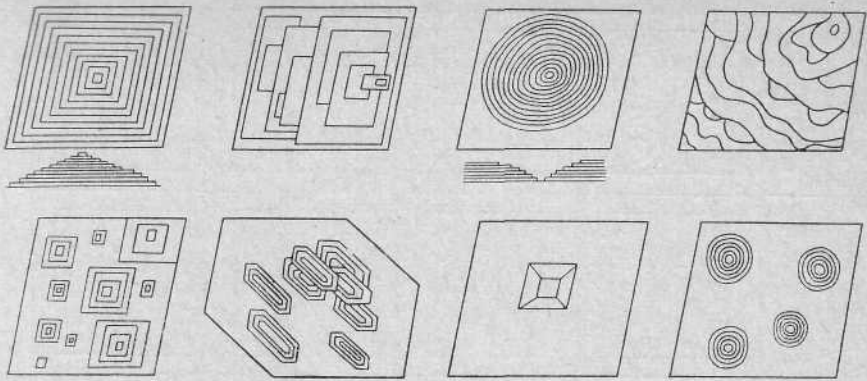
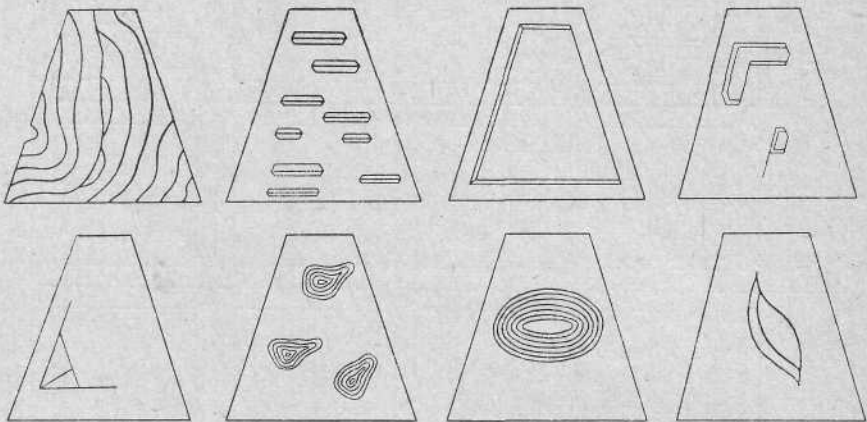
Типы	Единичные виды (моноцентрические)			Множественные виды (полицентрические)		
	прямолинейные	криволинейные	спиральные	прямолинейные	криволинейные	спиральные
Линии слоев роста						
Субиндивиды с гранными краями						
Вицинали						
Следы срастания параллельных субиндивидов						

Рис. 12. Классификация скульптур роста на гранях кристаллов серы.

Гр а н ь (001)



Гр а н и (113) и (111)



Гр а н ь (011)

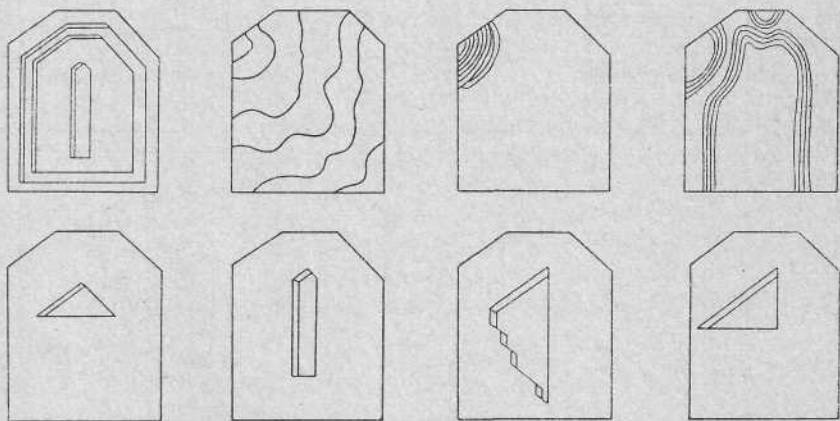


Рис. 13. Скульптуры роста на гранях кристаллов серы из Шорсуйского месторождения.

образная — от единиц до сотен микронов торцы их образованы сплошными (у прямолинейных) или мозаичными (у криволинейных) гранками с рациональными индексами, соответствующими главным формам.

Субиндивиды с граничными краями чаще всего прямолинейные и имеют форму небольших, но довольно толстых (до 2—3 мм) кристаллических табличек, иногда изометричных. Они совершенно параллельны граням, только иногда могут быть отклонения в сферических координатах на 20—30'.

Вицинали редки, а если и отмечаются, то ограничены криволинейными плоскостями, представляющими собою выходы торцов многочисленных тонких слоев роста. Рефлексы вицинальных поверхностей соответствуют рефлексам главных форм, но расплываются в широкие световые облака.

Следы срастания параллельных субиндивидов всех видов обычны для многочисленных параллельных сростков.

Для граней дипирамид {111} и {113}, в отличие от пинакоидальных, наиболее характерны криволинейные и ломаные линии слоев роста (рис. 13, 14). Чаще это моноцентрические линии, разбегающиеся от одного генерирующего ребра, вершины или дефекта на грани, реже полицентрические, но количество генерирующих ребер всегда ограничено. Интересно, что слои роста почти всегда переходят с граней одной дипирамиды на грани другой, но закупают, упираясь в грани пинакоида или ромбической призмы. Прямолинейные линии слоев роста либо образуют реберный четырехугольник (комбинация четырех монореберников), либо имеют вид монореберной лестничной штриховки. Толщина слоев роста на гранях дипирамид значительно больше, чем на пинакоидальных, и превышает десятки и даже сотни микронов. Криволинейные слои роста имеют торцы с очень сложной бугристой поверхностью (рис. 14, см. в конце книги), рефлексы от которых имеют вид системы острых длинных лучей, исходящих от четких рефлексов главных граней.

Субиндивиды с граничными краями обычны для этих граней. Чаще всего они множественны (рис. 13), ограничены гладкими поверхностями главных форм и имеют как положительный, так и отрицательный знак.

Очень интересны вицинали, нередко наблюдаемые на дипирамидальных гранях; в отличие от субиндивидов они всегда криволинейны. Положительные вицинали, отмеченные на гранях кристаллов из Шорсу, имеют форму множественных бугорков со сглаженными склонами и чуть приплюснутую вершинку (рис. 14). Склоны бугорков при больших увеличениях обнаруживают тонкоступенчатое строение. Отрицательные формы представляют собой ямки с гладким блестящим дном и склонами, аналогичными торцам толстых слоев роста. Подобные отрицательные формы характерны и для вулканогенной серы, но, кроме них, здесь встречаются и вицинали в виде идеально круглых ямок с ровным блестящим дном и стенками, а также вицинали в виде спиральных витков (количество витков 1.5—2, редко больше на одну вициналь). Все эти формы отрицательны.

Грани ромбической призмы {011} бедны скульптурными формами. Иногда они несут прямолинейные или криволинейные линии слоев роста, фронтально разрастающиеся от генерирующих ребер или углов грани, и отрицательные субиндивиды с граничными краями, чаще всего имеющие форму «тригональных призмочек» (рис. 13, 14).

Таким образом, для скульптур роста на гранях кристаллов серы характерны следующие особенности.

1. Скульптуры роста отмечены лишь на главных гранях кристаллов, причем на каждом кристалле ими наиболее богаты наибольшие по площади грани.

2. Криволинейно ограниченные скульптуры роста являются аналогами прямолинейных, торцы их представляют мозаику плоскостей, парал-

лельных или близких к параллельным к основным граням кристалла. Многочисленные входящие углы на криволинейных торцах создают более благоприятные условия для их быстрого роста по сравнению с прямолинейными.

3. Прямолинейные ограничения скульптур и прямые отрезки криволинейных всегда параллельны наиболее плотным рядам решетки серы — ребрам $(011) : (113)$, $(111) : (113)$, $(001) : (011)$ и др.

4. Центрами слоев роста обычно являются ребра граней, реже их углы или дефекты на поверхности граней (выбоины, твердые включения, вершины и ребра скульптур первого порядка). Иногда слои роста зарождаются в центре пинакоидальных граней, но этот случай скорее является исключением, чем правилом. Наблюдается как фронтальное разрастание слоев от одной точки или линии, так и полицентрическое, от многих генерирующих точек.

5. Слои роста имеют, как правило, значительную толщину, превышающую десятки и сотни микрон, что говорит о наращивании их довольно крупными кристаллическими частицами, возникающими в растворе и уже в готовом виде присоединяющимися к граням.

6. Для всех граней, особенно пинакоидальных, характерна постоянная миграция скульптур по поверхности граней, существование на одной и той же грани скульптур различного вида и нескольких порядков. Это отражает существенные колебания концентрации сероотлагающего раствора в процессе роста кристаллов.

7. Развитие гранных скульптур роста иногда приводит к образованию кривогранных кристаллов серы.

Четко заметны различия в характере скульптур роста на кристаллах серы из месторождений разных типов.

На сере из экзогенных месторождений скульптурные формы примерно однотипны и различия заключаются лишь в различной толщине слоев роста и в преобладании тех или иных видов скульптур. Так, на предкарпатской сере линии слоев роста чаще всего имеют зубчатый вид с острыми выступами, в то время как на кристаллах серы из Шорсу преобладают прямолинейные или плавные криволинейные линии (Сребродольский и Юшкин, 1966а). Общей характерной особенностью экзогенной серы является постоянное присутствие и значительное разнообразие скульптурных форм на гранях ее кристаллов, отражающее их сравнительно медленный рост в вязкой среде с переменной концентрацией довольно крупных минералообразующих частиц в различных ее точках.

Скульптура на гранях кристаллов вулканогенной серы — редкое явление, что связывается с очень быстрым ростом кристаллов в условиях резкого переохлаждения. Для них не характерны ни линии слоев роста, ни субиндивиды, но отмечаются отрицательные спиральные вицинали, неизвестные на кристаллах экзогенной серы, а также воронкообразные и цилиндрические вицинальные ямки с совершенно гладкими поверхностями.

Штриховка роста. Штриховка для кристаллов самородной серы не является таким характерным признаком, как например, для пирита или анатаза. Это, вероятно, связано с тем, что все основные грани кристаллов серы являются гладкими F -гранями (Хонигман, 1961), а характерной комбинационной штриховкой должны, по мнению В. И. Михеева и И. И. Шафрановского (1957), обладать ступенчатые S -грани. Однако на ряде месторождений, особенно эпигенетических, можно нередко встретить кристаллы с иштрихованными гранями.

Наиболее обычной для кристаллов серы является штриховка роста, связанная со ступенчатостью граней. Она обнаруживается на кристаллах из большинства эпигенетических (метасоматических) месторождений и

неизвестна в вулканогенных, осадочных сингенетических и месторожде-
ниях, связанных с разложением сульфидов.

Грани третьего пинакоида $\{001\}$ покрываются лишь полигональной
ромбовой и шестиугольной штриховкой лестничного профиля, возникаю-
щей путем фронтального разрастания слоев роста от генерирующих ребер
 $(001) : (113)$ и $(001) : (011)$ (рис. 15, *a, z*).

На гранях ромбических дипирамид $\{111\}$ и $\{113\}$ и ромбической призмы
 $\{011\}$ комбинационная штриховка во всех случаях горизонтальна и парал-
лельна ребрам $(001) : (113)$, $(113) : (111)$ и $(001) : (011)$ (рис. 15, *a—z*), а ис-

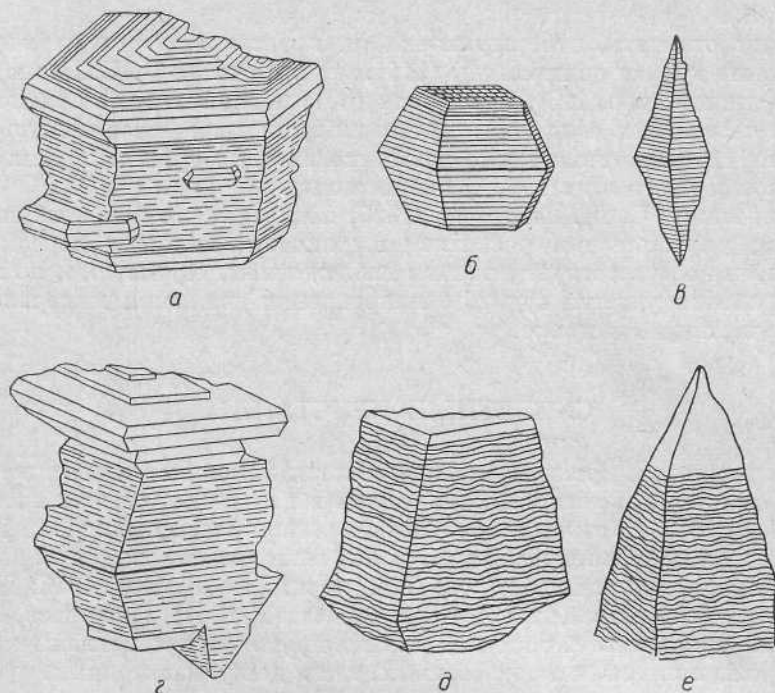


Рис. 15. Кристаллы серы из Средней Азии с иштрихованными
гранями.

штрихованные кристаллы имеют вид параллельных сростков бесконечно
большого числа тонких пластинчатых по пинакоиду кристаллов. Это впе-
чатление вызывается чередующимся повторением двух или трех соседних
рациональных граней. По морфологии отдельных штрихов на гранях ром-
бических дипирамид различается два вида комбинационной штриховки.
В одних случаях иштрихованные грани, подобно грани пинакоида, имеют
ступенчатое строение и штрихи представляют собою очень узкие ступеньки,
ограниченные формами $\{113\}$ и $\{111\}$ на грани (111) или $\{001\}$ и $\{113\}$ на
грани (113) . В других случаях, наблюдаемых гораздо чаще, штрихи имеют
гребенчатый профиль и состоят из площадок самой грани и соседней. Так,
на грани (111) штрихи ограничены гранками (111) , $(11\bar{1})$ и (001) , $(00\bar{1})$,
часто с (113) , $(11\bar{3})$, на грани (113) — (001) , (113) , $(11\bar{1})$, (111) , $(11\bar{3})$, (001) .
В отличие от ступенчатой штриховки, гребенчатые штрихи возникают
в результате горизонтального полицентрического разрастания слоев от
косых генерирующих ребер дипирамид.

Видициальная зонная штриховка отмечается лишь на гранях дипирамид
и, в отличие от комбинационной, строится из криволинейных ступенек
(рис. 15, *д, е*, рис. 16, см. в конце книги), торцы которых описываются

нерациональными индексами и дают световую картину, подобную рефлексам торцов толстых криволинейных слоев роста.

Подобную штриховку на гранях $\{111\}$, параллельно ребру $(001) : (111)$, описывает В. И. Вернадский (1903). Он связывает образование штриховки с поверхностной энергией кристалла и считает, что «исштрихованными будут только плоскости с большой поверхностной энергией и направление штрихов будет идти параллельно направлению поверхностной энергии данной плоскости» (стр. 496). Из этого В. И. Вернадский выводит, что плоскостные формы $\{111\}$ вызваны поверхностным натяжением и минимальная поверхностная энергия на этой плоскости лежит параллельно ребру $(111) : (001)$.

Следует отметить, что штриховка на кристаллах серы наблюдается не только на гранях дигипирамиды $\{111\}$, как это считал В. И. Вернадский, но и на дигипирамиде $\{113\}$, пинакоиде $\{001\}$ и ромбической призме $\{011\}$ не менее часто. Так, если исштрихованный кристалл имеет четкую штриховку на $\{111\}$, он также четко исштрихован и по граням других форм, если условия роста этих граней аналогичные.

Исследования С. Ш. Генделева (1959) показали, что наиболее важным фактором, управляющим развитием штриховки, является пересыщение раствора, что соответствует и нашим наблюдениям. Кроме того, по характеру штриховки удается судить о направлении движения минералообразующих частиц в растворе.

СКЕЛЕТНЫЕ КРИСТАЛЛЫ

Под скелетными кристаллами понимаются монокристаллические образования сложной, значительно отличающейся от геометрически идеализированной формы, у которых в результате резкой разницы скоростей роста по различным направлениям минеральное вещество заполняет не все тело многогранника, а только часть его (Мокиевский и Семенов, 1952; Шафрановский и Мокиевский, 1956; Шафрановский, 1961; Григорьев, 1965). Скелетные кристаллы самородной серы широко распространены на всех ее месторождениях, как на экзогенных, так и на вулканогенных, превалируя над правильными многогранниками. На некоторых месторождениях, как например, в Шорсу, почти вся сера представлена скелетными кристаллами. Вообще можно сказать, что тенденция к образованию скелетных кристаллов является одной из характернейших особенностей кристалломорфологии самородной серы.

В последние годы И. И. Шафрановским и В. А. Мокиевским (Шафрановский и Мокиевский, 1956; Шафрановский, 1961) разработана очень удобная систематика скелетных кристаллов, при построении которой использовано понятие о вершинных, реберных и гранных формах, а также учтена идеальная симметрия кристаллов. Этой систематике, с незначительными дополнениями, мы и будем придерживаться при описании нашего материала.

И. И. Шафрановский и В. А. Мокиевский выделяют три пространственных типа скелетных кристаллов: плоские односторонние, плоские двухсторонние и трехмерные. Первые два типа мало характерны для природной серы, хотя и образуются при искусственной ее кристаллизации из пересыщенных растворов и, очень редко, при кристаллизации сублимационной серы, поэтому на них мы останавливаться не будем. Среди трехмерных скелетных кристаллов различают внешние и внутренние скелеты. Внешний скелет охватывает поверхность кристалла, не заполняя его внутренней части, рост же внутренних скелетов происходит в основном по направлениям вдоль ребер или осей симметрии, начиная от определенного центра.

Внешние скелеты наиболее обычны для самородной серы, особенно широко и разнообразно они представлены на Шорсуйском месторождении в Средней Азии в виде разорванных скелетов — «вершинников», каркасных реберных форм, рамок, футляров.

Разорванные скелеты — «вершинники» — образованы комбинацией закономерно выросших на вершины крупного кристалла серы мелких идио-

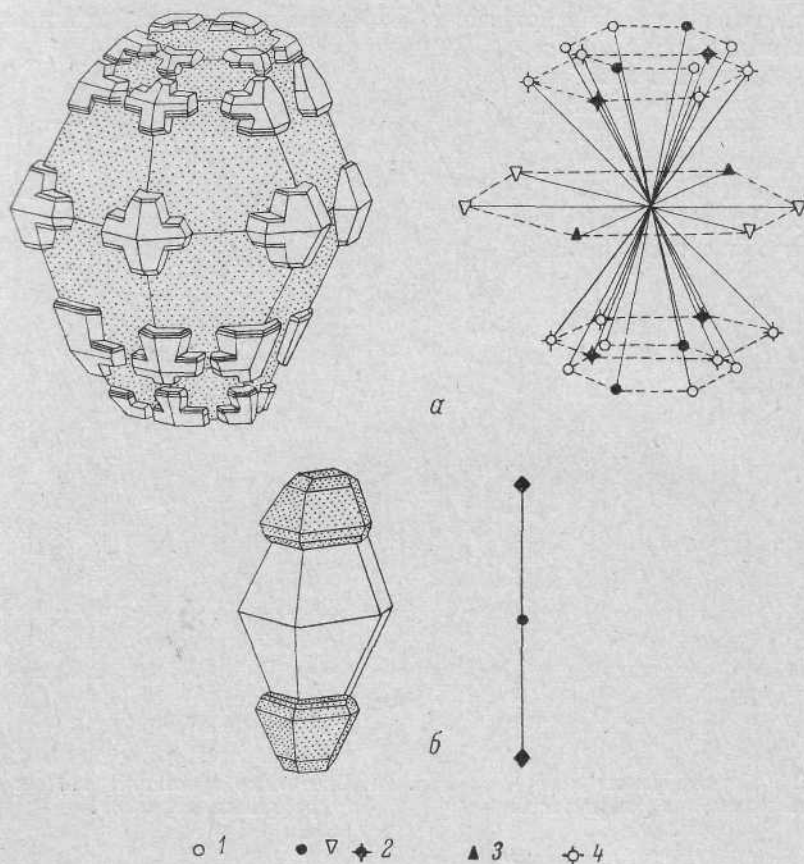


Рис. 17. Разорванные скелеты («вершинники») серы из Шорсу.

a — полная комбинация; *b* — пинакоидальный вершинник. Вершинники: 1 — ромбодипирамидальный, 2 — ромбопризматические, 3 — пинакоидальный, 4 — ромбодипирамидальный.

морфных кристалликов того же минерала (рис. 17). Обычно эти кристаллики являются более поздней по отношению к крупному кристаллу генерацией серы и отличаются от него повышенным содержанием битума и густым коричневым оттенком окраски. Зарождение кристалликов именно на вершинах кристаллов серы ранних генераций объясняется тем, что грани и ребра последних к моменту повторного отложения серы оказались одетыми в кальцитовую «рубашку», свободными от которой остались только вершины. Они стали энергетически наиболее выгодными точками для зарождения кристалликов поздних генераций. Однако такое экранирование граней кальцитовыми корочками не обязательно для образования вершинников. Нередко встречаются кристаллы, рост которых в начале шел нормально, а затем, без перерыва, сменился аномальным, с преимущественной концентрацией вещества у вершин.

В случае примерно одинакового развития всех вершинников разорванного скелета их можно идеализировать в точечники и описать подобный скелетный кристалл комбинацией двух ромбодипирамидальных, трех ромбопризматических и одного пинакоидального точечников (рис. 17, *a*). Конечно, такие сложные комбинированные вершинники хотя и встречены нами в Шорсу, но являются очень редкими. Наиболее обычны пинакоидальные вершинники (рис. 17, *b*), представляющие собою кристаллики второго порядка, нанизанные на острейшие вершины ромбической дипирамиды.

Наиболее часто встречающимся видом скелетных кристаллов можно считать реберные каркасы. Многочисленные их примеры представлены на рис. 18, 19, 20 (см. в конце книги), 21. Реберные каркасы образованы преиму-

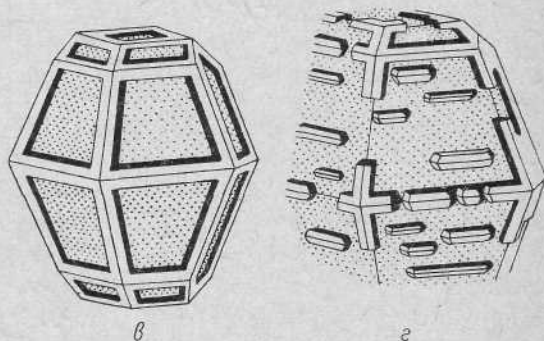
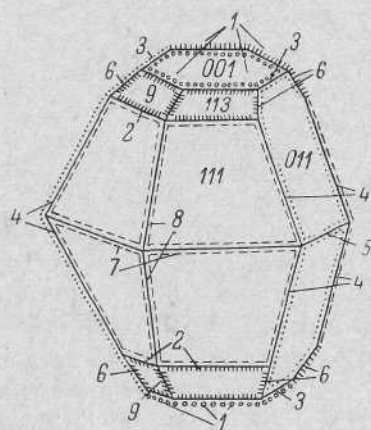
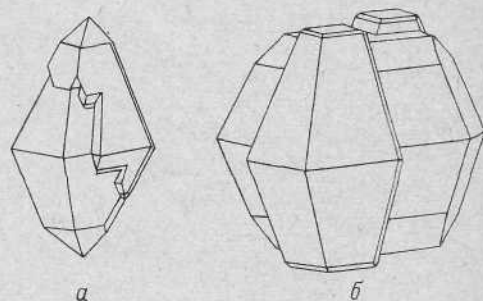


Рис. 18. Реберные формы (реберники) на кристалле ромбической серы.

Реберники: 1, 2, 3, 4, 6 — ромбодипирамидальные, 5 — пинакоидальный, 7, 8, 9 — ромбопризматические.

Рис. 19. Скелетные кристаллы серы в виде реберных каркасов.

щественным нарастанием серы на генерирующих ребрах кристаллов и по толщине элементов каркаса варьируют от очень тонких с правильными гранными поверхностями до грубых, соизмеримых с основным кристаллом, ребра которого они охватывают. Морфологически эти образования отвечают замкнутым реберным формам и их комбинациям, связанным с элементами симметрии основного кристалла (Шафрановский, 1961). При одинаковом развитии всех форм подобный реберный каркас представляет собою комбинацию четырех ромбодипирамидальных, четырех ромбопризматических и одного пинакоидального реберников (рис. 18, 19, *a*, *г*). Обычно встречаются более простые комбинации реберников, образующих разорванные реберные каркасы: монореберник (рис. 19, *a*), ромб разъединенный (рис. 19, *б*), парареберники, параромбы разъединенные и др.

Почти все реберные каркасы имеют положительный знак и только в единичных экземплярах представлены отрицательные реберники (рис. 21) с гранными краями реберных рвов, указывающими на то, что подобные образования относятся также к формам роста, а не растворения (Мокиевский и Шафрановский, 1962).

Интересны отрицательные реберные рамки. Они образуются в том случае, если реберный каркас начинает фронтально разрастаться от генерирующих ребер по поверхности граней, превращаясь в футляр. На одной из последних стадий разрастания, когда торцы слоев, набегающих на грань от противоположных ребер, приближаются друг к другу, по середине грани формируется линейная впадина, обычно соединяющаяся со впадиной соседней грани. Эти впадины представляют собою две рамки, каждая из которых является комбинацией отрицательных реберного ромба и парареберника, наизаннных на третью ось и симметрично пересекающихся под углом около 129° .

Футлярообразные скелетные формы в их наиболее правильном виде встречены лишь на вулканогенных месторождениях Курильской дуги (Лазаренко и др., 1965). Внешне футляры кажутся ничем не отличающимися от обычных правильных кристаллов, но они являются пустотелыми с отрицательным кристаллом внутри. В редких случаях пустотелые кристаллы содержат еще скелетный «позвоночник», от которого в три стороны отходят тонкие ребра, соответствующие форме $\{111\}$. Такие образования представляют собой комбинацию внутреннего и внешнего скелета.

На экзогенных месторождениях такие совершенные футляры не встречаются, но довольно широко распространены недоразвитые трубчатые формы и своеобразные тонкостенные (0,5—1 мм) «kozyрьки» над пинакоидальными гранями (рис. 21, а).

Внутренние скелеты серы представлены исключительно положительными гранными пучками в комбинации с отрицательными плоскогранными пирамидальными воронками. Поскольку гранные пучки образуются в результате трансляции реберников от центра кристалла, провести четкую границу между ними и реберными каркасами трудно. Условно можно считать внутренним скелетом тот, у которого высота реберного нароста превышает его ширину. Поверхность пластин гранного пучка, а следовательно, и поверхность отрицательных ромбических пирамид очень редко представляет собою правильную плоскость. Обычно она имеет сложный ступенчатый или блоковый вид (рис. 20, 21).

Отметим еще наличие на многих серных месторождениях грубо блоковых кристаллов с прямолинейными границами блоков. Блоковое строение, как показали рентгеновские исследования, не связано с деформацией кристаллов и является результатом аномального, видимо, очень быстрого роста.

Как уже отмечалось, скелетные кристаллы серы редко представляют собою геометрически правильные симметричные трехмерные образования. Их внешняя симметрия только в исключительных случаях сохраняет все элементы идеальной симметрии ромбической серы, чаще же она значительно понижена или отсутствует. Это является следствием неравномерного роста скелетов в различных направлениях. Одни стороны кристаллов оказываются скелетными, причем с различным характером скелетных форм, другие — покрытыми гладкими блестящими гранями, близкими к идеальным. Если назвать положительные скелетные формы скелетными, а отрицательные — антискелетными (Анцелес, 1952), то некоторые кристаллы можно считать имеющими одновременно скелетное и антискелетное строение.

Все эти скелетные образования с пониженной внешней симметрией, как будет показано ниже, оказываются очень полезными для восстановления палеовертикали на месторождениях серы, выявления направления и характера движения минералообразующих частиц и даже для решения некоторых вопросов, касающихся характера сероотлагающих процессов.

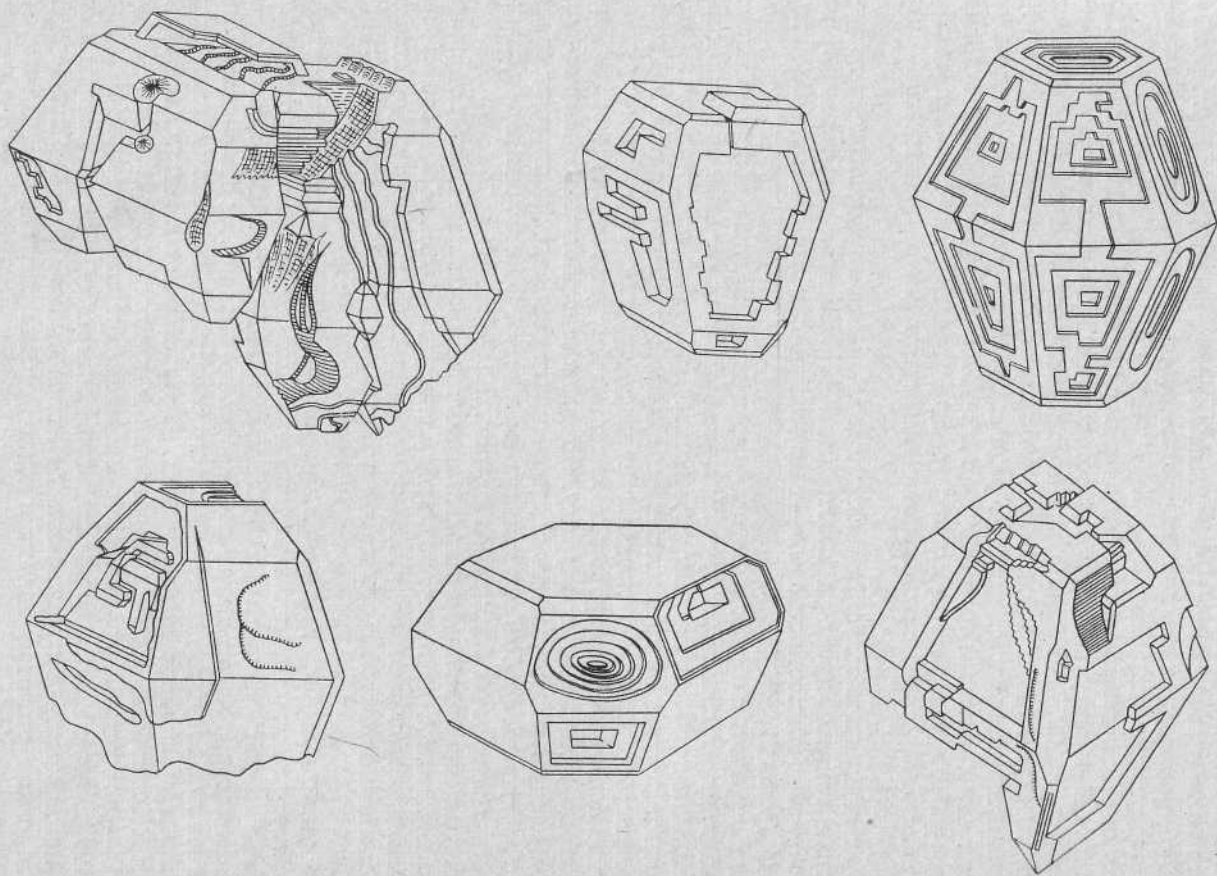


Рис. 21. Зарисовки скелетных кристаллов серы.

ПАРАЛЛЕЛЬНЫЕ СРОСТКИ

На всех серных месторождениях кристаллы серы очень часто образуют параллельные сростки, примеры которых приведены на рис. 22.

Параллельным сростком называют группу однородных, четко индивидуализированных кристаллов, сросшихся в параллельном друг другу положении. Величина отдельных субиндивидов параллельного сростка примерно одинакова. Конечно, ориентировка субиндивидов не всегда строго

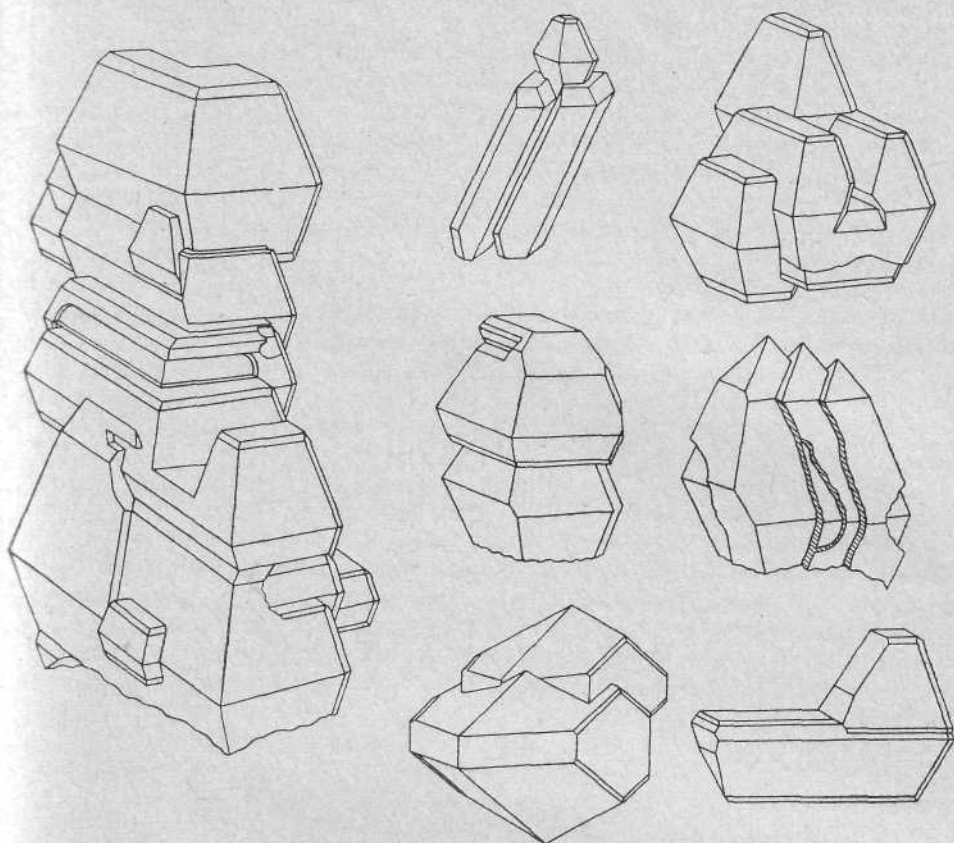


Рис. 22. Зарисовки параллельных сростков серы.

параллельна — сферические координаты их отличаются друг от друга на $20-40'$, иногда даже на $1-2^\circ$, но этим незначительным отклонением можно пренебречь.

Поскольку между параллельными сростками и монокристаллами четкой разницы нет, их можно считать скелетными кристаллами серы (внутренний скелет), но одинаковая величина субиндивидов и особенности их срастания требуют для описания общей формы этих образований слишком большой идеализации. При этом многие особенности формы сростков затушевываются, и мы сочли необходимым кратко описать их отдельно.

Срастание отдельных субиндивидов в параллельный сросток происходит по следующим плоскостям: $\{110\}$, $\{100\}$, $\{001\}$, $\{011\}$. Наиболее обычные параллельные сростки с плоскостью срастания $\{001\}$. Иногда, правда, редко, встречаются сростки, субиндивиды в которых срастаются разными плоскостями.

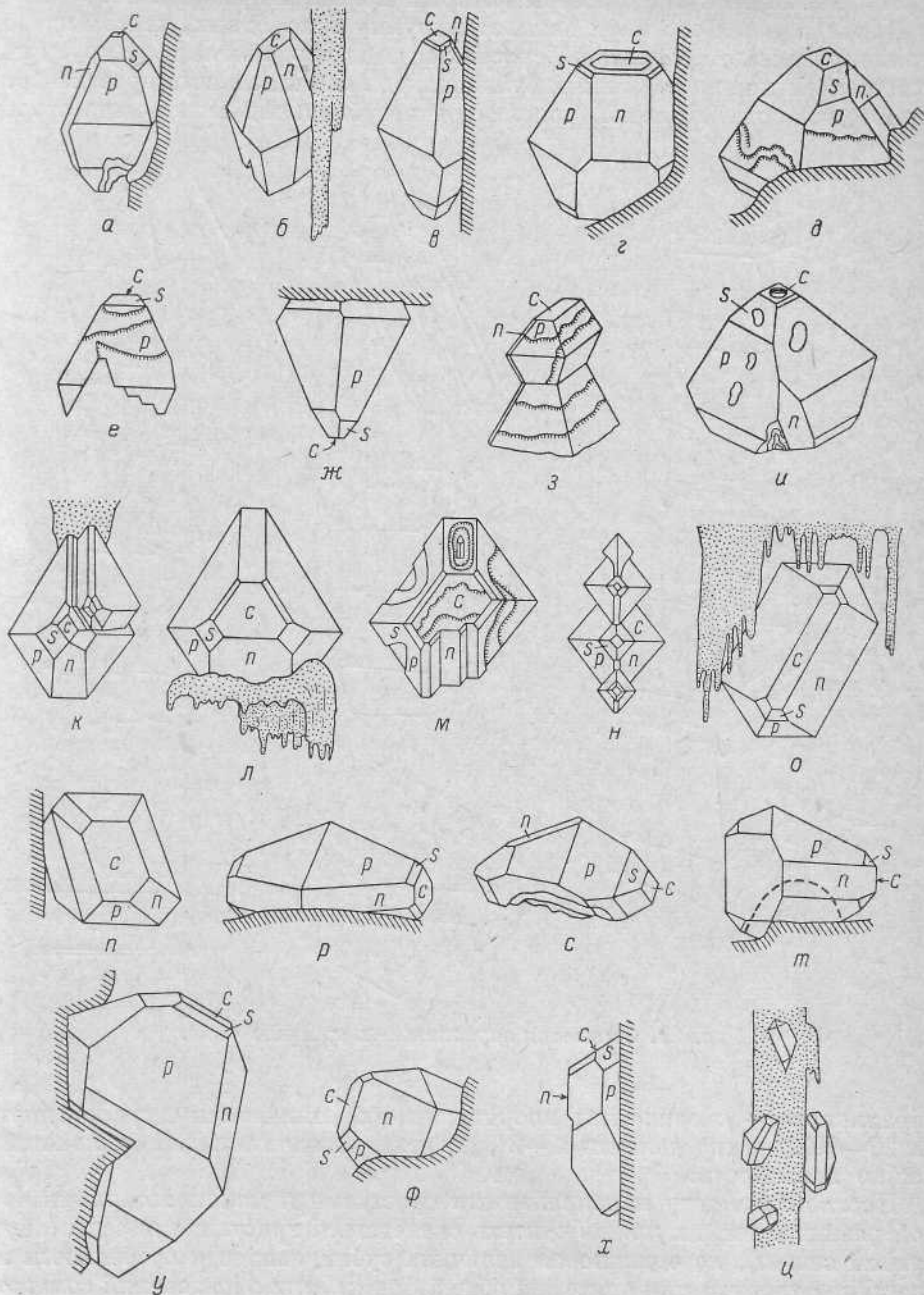


Рис. 23. Искажение облика кристаллов серы под влиянием силы тяжести.

По морфологическим особенностям можно выделить четыре типа параллельных сростков серы.

1. Сростки, по форме приближающиеся к монокристаллам (рис. 22). Это кристаллы блокового строения, т. е. сростки с недостаточно четко индивидуализированными кристаллами.

2. Сростки двух четко индивидуализированных кристаллов (рис. 22). Плоскость срастания кристаллов в идеальном случае является одной из плоскостей симметрии сростка и, чтобы совместить эти субиндивиды, достаточно параллельно перенести один из них на место другого.

3. Параллельные мозаичные сростки множества одинаковых по величине кристалликов, имеющие общую форму, грубо приближающуюся к обычной форме монокристаллов серы.

4. Полисинтетические параллельные сростки кристаллов серы (рис. 23). Обычно полисинтетические сростки образуются по пинакоиду $\{001\}$ и представляют в этом случае обрывки бесконечно протяженных цепочек с симметрией $a_2 : m_2$.

Очень часто можно наблюдать обрастание параллельных сростков кристаллическим веществом и превращение их в монокристалл с гладкими гранями. Обрастание в начальной стадии идет от ребер дигипирамиды $\{111\}$. При дальнейшем развитии этого процесса заполняются кристаллическим материалом входящие углы и от субиндивидов сростка либо остаются лишь отдельные участки, либо субиндивиды оказываются полностью захороненными.

ИСКАЖЕНИЕ ОБЛИКА КРИСТАЛЛОВ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ИХ ОРИЕНТИРОВКИ

Г. Г. Леммлейн (1941) обратил внимание исследователей на явления искажения формы кристаллов кварца в зависимости от их ориентировки в минерализационных полостях. Оказалось, что такому искажению подвергаются и кристаллы многих других минералов, растущие в определенных условиях, а искаженная форма кристаллов отражает симметрию реальной минералообразующей среды. И. И. Шафрановский (1957, 1964) детально проанализировал с минералогических и кристаллогенетических позиций внешнюю (видимую) симметрию искаженных кристаллических форм и разработал методику определения по ней симметрии минералообразующей среды, а следовательно, и направления движения минералообразующих частиц в растворе, расширив и углубив этим универсальный принцип симметрии П. Кюри. Интересная сводка по искажению облика кристаллов приведена в работе Д. П. Григорьева (1961). Благодаря трудам этих исследователей стало возможным использование искаженных кристаллов для решения ряда минералогических задач.

Наши исследования, проведенные более чем на 2000 ориентированных кристаллах самородной серы из Шорсуйского месторождения, показали, что они также испытывают значительные искажения формы, характер которых меняется с изменением ориентировки кристаллов относительно вертикальной и горизонтальной плоскостей (Юшкин, 1960, 1963а, 1966б). Наиболее обычные случаи искажений приведены на рис. 23. Все они характеризуются значительным понижением внешней симметрии по сравнению с идеальной за счет неравномерного развития граней одной и той же простой формы. Рассмотрим особенности искажения формы кристаллов при различном положении их третьей кристаллографической оси $[001]$ относительно вертикали.

Кристаллы с вертикально ориентированной осью $[001]$. Искажение облика кристаллов в этом случае определяется относительной степенью развития нижней и верхней граней пинакоида

{001}, влекущего за собой и неравномерное развитие верхней и нижней пирамид дипирамиды {111}. На большинстве кристаллов обращенная вверх грань пинакоида значительно, иногда в 5—8 раз, меньше по площади по сравнению с обращенной вниз (рис. 23, *a—e*, *з—и*). В соответствии с этим верхняя пирамида дипирамиды {111} имеет большую высоту, чем нижняя, а ширина по ребру (011) : {111} обращенных вверх граней ромбической призмы {011} меньше ширины нижних ее граней. Величина граней дипирамиды {111} обычно не изменяется, а если и изменяется, то противоположно дипирамиде {111}: верхняя пирамида оказывается как по высоте, так и по ширине основания меньше нижней. Таким образом, ориентированный третьей осью вертикально кристалл как бы асимметрично заостряется вверх. И только растущие на кровле минерализационных полостей кристаллы несут искажения, противоположные вышеописанным (рис. 23, *ж*); в отдельных случаях это наблюдается также на кристаллах, прикрепленных к стенкам полостей.

Внешняя симметрия кристаллов, прикрепленных к стенке полостей, сохраняет единственную плоскость симметрии P , а часто такие кристаллы вообще не симметричны. На дне и кровле полостей симметрия искаженных кристаллов несколько выше, но не выше L_22P (mm). Это отражает рост кристаллов в среде с симметрией $L_\infty \infty P$ (симметрия «круглого конуса»), обычной для раствора, находящегося в поле земного тяготения.

Кристаллы с горизонтально ориентированной осью {001}. Искажение облика ориентированных таким образом кристаллов определяется неравномерным развитием граней ромбической призмы {011}. Обращенные вверх грани ее заметно меньше нижних, иногда чуть заметные, в то время как нижние представлены широкими плоскостями (рис. 23, *к—m*). В случае вертикальной ориентировки призмы {011} все ее грани становятся равными по величине, но несоизмеримо большими по сравнению с гранями дипирамид {111} и {113}, и кристалл приобретает призматический габитус.

Внешняя симметрия не выше L_22P , чаще P , или кристаллы вообще асимметричны. Симметрия среды, следовательно, также отвечает симметрии «круглого конуса» гравитационного поля. Внешняя симметрия некоторых искаженных кристаллов (рис. 23) явно указывает на то, что в ряде случаев на симметрию «гравитационного конуса» накладывается симметрия перпендикулярной к его оси «стрелы», создавая суммарную симметрию «кирпичика» с анизотропным по всем трем направлениям поступлением материала к растущему кристаллу. Это явление может происходить в движущемся горизонтально растворе, минералообразующие частицы в котором подвержены гравитационному оседанию.

Кристаллы с косо ориентировкой оси {001} к горизонтали и вертикали. На таких кристаллах можно наблюдать одновременно оба вышеописанные типа искажений, определяющиеся неравномерным развитием как граней пинакоида {001}, так и граней ромбической призмы {011}. Косо ориентированные кристаллы всегда заметно вытянуты по вертикали и несколько заострены вверх (рис. 23, *у—ц*). Они сохраняют только одну плоскость симметрии P либо асимметричны.

Таким образом, искажение формы кристаллов самородной серы 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. Чем меньше этот угол, тем быстрее растет грань и тем скорее она зарастает. Наиболее чутко отражают своей величиной величину угла наклона к горизонтали грани пинакоида {001} и ромбической призмы {011}, относитель-

ная степень развития которых по сути дела и определяет степень развития граней других простых форм. Описанные искажения формы кристаллов связаны с гравитационным осаждением минералообразующих частиц в спокойно стоящем растворе, вызывающем ускоренный рост кристаллов навстречу их потоку (вверх). В некоторых случаях особенности внешней асимметрии искаженных кристаллов указывают на наличие встречного, инверсированного флотацией (Юшкин, 1960), потока минералообразующих частиц вверх, а также горизонтальных потоков раствора, частицы в которых подвержены гравитационному оседанию.

Следовательно, по форме искаженных кристаллов серы можно приблизительно, с точностью до 5—10°, восстановить вертикаль времени минералообразования, т. е. использовать их в качестве минералогических отвесов (Григорьев, 1948). По искаженным гравитацией кристаллам в совокупности с наблюдениями над другими минералогическими отвесами и уровнями и с геологическими данными нам удалось установить возраст ряда серных месторождений (Юшкин, 1963а, 1966б), что очень важно для их поисков и прогнозирования.

Остановимся кратко еще на двух вопросах фиксации кристаллами серы направления потока минералообразующих частиц.

О. М. Аншелес (1952) считает, что фронтальная часть кристалла, обращенная навстречу потоку частиц, несет положительные «антискелетные» формы роста, в то время как тыльная часть — отрицательные «скелетные». На кристаллах серы наиболее часто встречается обратное положение этих форм. Видимо, здесь накладывает свой отпечаток вязкость раствора, увеличивающаяся сверху вниз благодаря осаждению коллоидных частиц серы и, как известно, оказывающая определенное влияние на скелетный рост кристаллов (Мокиевский и Семенюк, 1952).

ВНУТРЕННИЕ ДЕФЕКТЫ РОСТА

К внутренним дефектам роста, усложняющим внутреннее сложение кристаллического тела самородной серы, можно отнести зональность кристаллов с наличием внутренних зон роста — фантомов, мутность и непрозрачность кристаллов, присутствие механических примесей в виде жидких и твердых включений. Из них наиболее интересной является зональность, позволяющая восстановить облик кристалла в отдельные стадии роста и проследить эволюцию его формы.

Зональное строение кристаллов серы проявляется, например, на Шорсуйском месторождении, где нами зафиксировано несколько таких случаев, приведенных на рис. 24.

Типичный пример зонального кристалла представляет изометричный, хорошо ограненный кристалл серы, изображенный на рис. 24, а. Он состоит из трех зон роста, различающихся по окраске. Внутренняя зона сильно пигментирована битумом и имеет темно-коричневый цвет. Границы пигментированного участка прямолинейные, и он является типичным фантомом внутри кристалла. Вторая зона роста сложена прозрачной зеленовато-желтой серой, свободной от примесей, а внешняя зона, так же как и внутренняя, битуминозная, окрашенная в темно-коричневый цвет. Густота битуминозной окраски, а следовательно, и распределение тонкодисперсных примесей битума, в пределах пигментированных зон равномерное. Зональные кристаллы серы, подобные описанному, встречены Е. К. Лазаренко (Лазаренко и др., 1962) на трускавецких месторождениях.

Значительно чаще битуминозная окраска распределяется по поверхности кристалла не равномерно, а тяготеет к вершинам и, реже, к ребрам простых форм, которые, видимо, более интенсивно сорбировали органи-

ческие примеси из раствора (рис. 24, б). Пигментированные участки таких неравномерно окрашенных кристаллов можно представить как комбинацию вершинных и реберных форм, а свободные от примесей грани рассматривать как пирамиды нарастания секториально построенного кристалла. Нередко можно встретить кристаллы с хорошо заметной трансляцией пигментированных вершинных форм от центра кристалла к периферии в виде пространственного реберного пучка. Такая комбинация вершинников отражает значительный этап в росте кристалла.

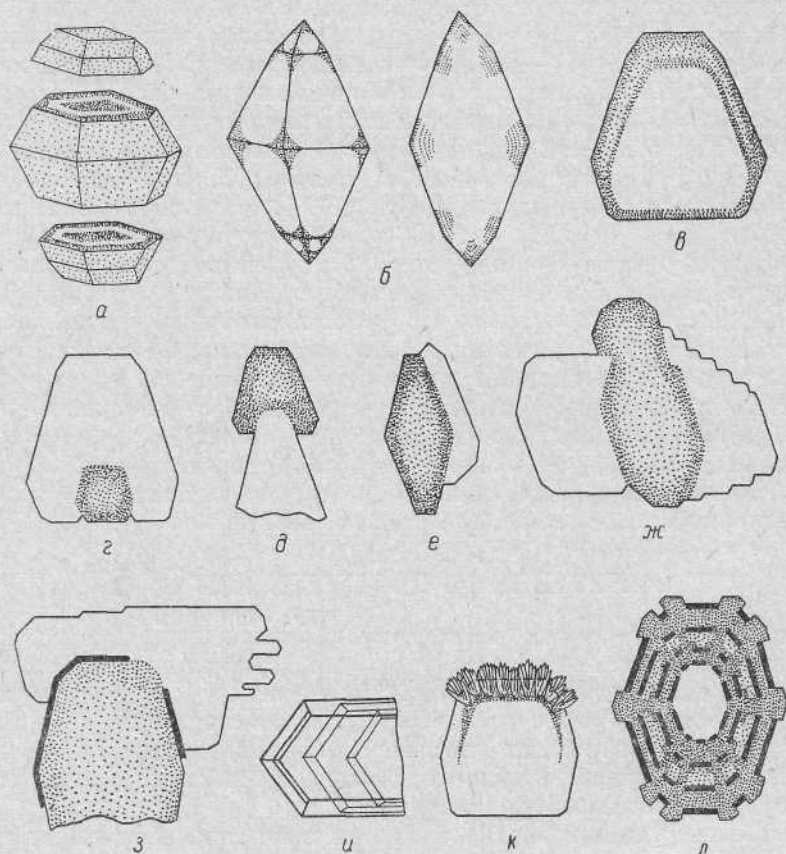


Рис. 24. Зональные кристаллы самородной серы Шорсуйского месторождения.

В кристаллах, асимметричных относительно породившего их потока минералообразующих частиц, асимметричность проявляется и в строении зон роста, что указывает на неизменность симметрии среды в процессе роста кристалла. В направлении, встречном питающему потоку, скорость роста кристалла увеличивается, о чем говорит увеличение мощности зон роста в этом направлении (рис. 24, в, е).

Несколько отличающимся типом зональных кристаллов являются зональные скелетные кристаллы и параллельные сростки. Внешние зоны роста у них не представляют собою замкнутого чехла, полностью закрывающего внутреннее ядро, а состоят из отдельных кристаллических субиндивидов, в параллельном положении выросших на вершины, ребра и грани кристалла-ядра. Дальнейший рост кристалла идет только за счет разрастания этих наростов, а незаросшие грани ядра остаются стабильными (рис. 24, д—з). Геометрически правильный кристалл превращается

в скелетный. Причиной, вызывающей скелетное развитие кристаллов, может явиться либо резкое увеличение вязкости раствора, имевшее место при нарастании новой зоны роста, либо перерыв в росте кристалла, сопровождающийся отложением на его гранях минерального вещества иного состава, например кальцита, закрывающего поступление к граням новых порций минералообразующих растворов. Вершины и ребра кристалла, как правило, не успевают покрыться кальцитовой корочкой и становятся теми генерирующими точками, от которых идет рост новой зоны или параллельного нароста — ветви скелета (рис. 24, з).

На рис. 24, л приводится разрез зонального кристалла, рост которого четырежды прерывался изоляцией граней от питающего раствора кальцитовыми корочками, но вершины и ребра по-прежнему оставались генерирующими точками и линиями и от них развивались новые зоны роста.

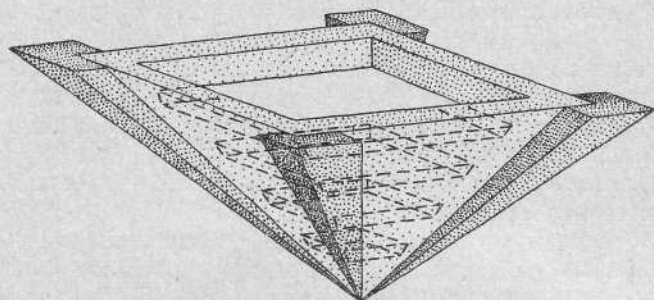


Рис. 25. Пирамиды нарастания грани (001), ограниченные гранными и реберными пучками, одного из зональных кристаллов серы.

Кальцитовые корочки оказались захороненными внутри кристаллического тела. В результате этого кристалл приобрел сложное строение, которое можно представить как комбинацию ромбических пирамид нарастания, образованных трансляцией форм в процессе роста и разделенных друг от друга гранными пучками типа «структуры песчаных часов», представляющих след перемещения размножающихся ребер. Физическое содержание пирамид нарастания и разделяющих их составляющих гранного пучка различно. Первые представляют собою чередование зон, сложенных серой, с кальцитовыми, вторые сложены только серой, и это дает возможность рассматривать их как отдельные элементы кристалла. Иногда в таких кристаллах можно видеть и реберный пучок — комплекс радиальных линий, каждая из которых отражает трансляцию вершинников и является как бы их следом в процессе роста. Составляющие реберного пучка выделяются на ребрах гранного пучка большей густотой пигментации. В идеализированном виде одна из таких пирамид изображена на рис. 25.

Кроме кристаллов серы, зоны роста которых оттенены битумами, на серных месторождениях иногда встречаются кристаллы с зонами роста, фиксированными очень тонкой присышкой посторонних минеральных частиц (рис. 24, и). Само кристаллическое вещество из различных зон роста совершенно однородно как по физическим, так и по химическим свойствам. Оттененные «присышками» зоны роста отражают периоды появления в минералообразующих растворах тонкой механической взвеси.

Стенки одной из минерализационных полостей Шорсуйского месторождения были инкрустированы друзами крупных зональных кристаллов самородной серы с целестиновыми присышками на обращенных вверх

гранях, имеющими незамкнутые зоны роста (рис. 24, к). На горизонтальных гранях целестиновых присыпок выростали сферолитоподобные рашеленные кристаллы целестина и скорость роста их иногда превышала скорость роста кристалла серы.

ТВЕРДЫЕ И ЖИДКИЕ ВКЛЮЧЕНИЯ В КРИСТАЛЛАХ

При рассмотрении химического состава серы мы уже останавливались на захвате ее кристаллами битуминозных веществ, типа асфальтитов, которые образуют с серой твердый псевдораствор и содержатся в ней в виде тонкодисперсных частиц, различимых под электронным микроскопом. Следовательно, битуминозная сера является типичным кристаллозомом.

Часто кристаллы серы содержат мельчайшие зерна и кристаллики других минералов, появление которых связано с захватом растущим кристаллом механических примесей из минералообразующего раствора или с зарождением на гранях кристалла серы инородных индивидов и агрегатов.

Размер твердых включений невелик и колеблется от единиц микронов для частиц, содержащихся в виде мути в сероотлагающих растворах, до 1 или 2—3 мм для кристалликов и агрегатов парагенных минералов, зародившихся на грани кристалла серы.

В качестве примера приведем состав примесей кристаллической серы из Роздольского месторождения в Предкарпатье.

Б. И. Сребродольский (1962), растворяя кристаллы серы в сероуглероде и хлороформе, встретил в них мелкие зернышки кальцита, целестина и барита, т. е. парагенных сере минералов. Б. В. Мерлич с соавторами (Мерлич и др., 1962) исследовал примеси в пробе кристаллической серы, содержащей 0.38% посторонних частиц. Минеральный состав примесей в процентах от общего их количества оказался следующим: кальцит — 7.20, барит — 89.10, целестин — 0.70, гипс — единичные зерна, гидроокислы железа — 0.65, вулканическое стекло, кварц, халцедон, полевые шпаты — 0.70, битумы — 1.31, прочие органические вещества — 0.33%. Как можно заметить, основную массу примесей (почти 99%) составляют включения парагенных сере минералов, зародившихся на гранях растущего кристалла или в растворе. Такая же картина характерна для Шорсуйского и ряда других месторождений.

Распределяются твердые включения чаще всего закономерно, по зонам роста, что было рассмотрено ранее, реже неравномерно или равномерно (битуминозные вещества в коричневоокрашенных и тонкодисперсные глинистые частицы в зеленоокрашенных кристаллах).

Включения жидкости отмечаются в кристаллах серы и парагенетичных ей минералов из многих месторождений, но краткие сведения об их составе, как нам известно, содержатся лишь в работах О. Сильвестри (Silvestri, 1882) и Х. Шегрена (Sjögren, 1894), посвященных анализу жидких включений в кристаллах сицилийской серы. Недавно Б. И. Сребродольский (1962), изучая кристаллы серы прикарпатских месторождений, описал в них включения жидкости, обнаружив среди них как первичные, так и вторичные.

Нами совместно с Б. И. Сребродольским была изучена морфология жидких включений в шорсуйских и роздольских кристаллах, а в первых, кроме того, исследован состав растворов, содержащихся во включениях (Юшкин и Сребродольский, 1965). Результаты этих исследований излагаются ниже.

В шорсуйских кристаллах серы включения встречаются очень часто. В отдельных образцах они занимают 10—15% объема кристалла. Чаще всего кристаллы серы содержат множество мелких включений жидкости

объемом 0.001—0.01 мм³ и отдельные крупные включения в 1.25—1.50 мм³. Среднее содержание включений составляет 1—2%.

Все включения — однофазовые, жидкие. Иногда поверхность вакуолей покрыта тонкой бурой пленочкой затвердевшего битума, что указывает на связь сероотлагающих растворов с нефтью. Такие пленочки отмечаются в теле кристалла и вне включения, где покрывают погребенные грани, фиксируя зоны роста. Форма включений вытянутая веретенообразная и каплевидная, реже сложная, с ответвлениями, направленными к центру зарождения кристалла (рис. 26).

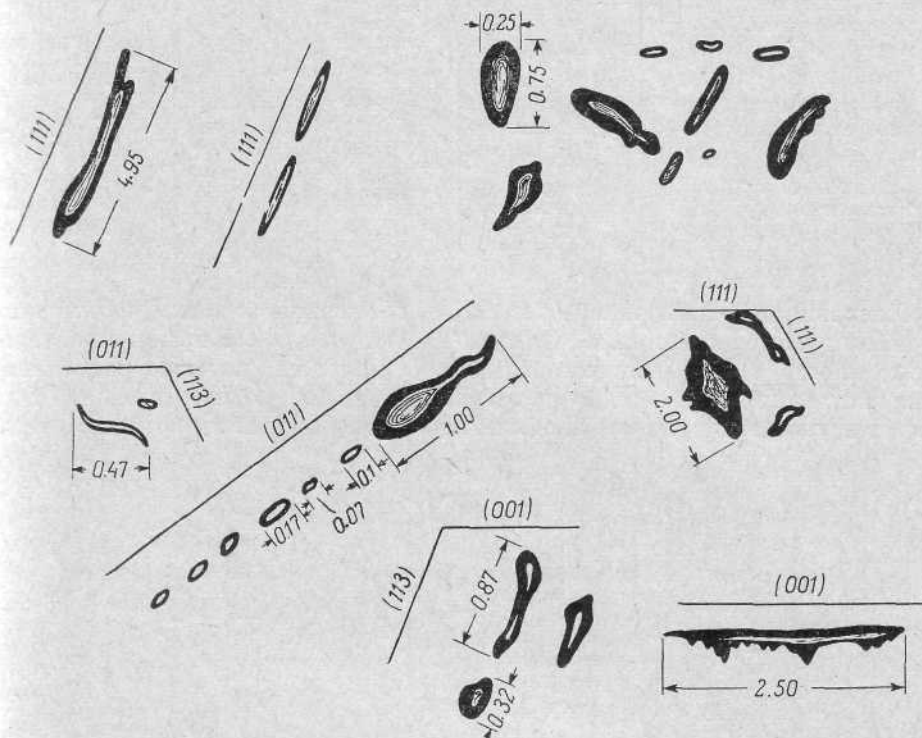


Рис. 26. Жидкие включения в кристаллах серы из Шорсуйского месторождения (размеры в мм).

Довольно часто включения имеют гранную форму ромбического отрицательного кристалла.

Распределение включений в теле кристалла-хозяина, как правило, закономерное — они вытянуты длинной стороной параллельно определенным кристаллографическим направлениям, соответствующим граням кристалла, и фиксируют, хотя и очень грубо, зоны роста. Некоторые включения изогнуты, но отдельные прямолинейные участки их и в этом случае всегда параллельны граням. Все это говорит о том, что жидкие включения являются первичными и образовались при скелетном росте кристалла, сменившемся затем нормальным.

В роздольских кристаллах серы жидкие включения более разнообразны, чем в шорсуйских.

Первичные включения (рис. 27, а—д) благодаря своей величине (5×8 мм) заметны даже невооруженным глазом и хорошо диагностируются под бинокулярной лупой. По внешнему облику среди них можно выделить неправильные и веретенообразные.

Анализ водной вытяжки из кристаллов серы

Показатели	Форма пересчета	Содержание			
		катионы			
		K ⁺ + Na ⁺	Ca ⁺⁺	Mg ⁺⁺	Fe ⁺⁺ + + Fe ⁺⁺⁺
Водная вытяжка из кристаллов серы.	мг	31.00	12.82	1.70	0.08
	мг-экв.	1.24	0.64	0.14	—
	% мг-экв.	61.43	31.65	6.92	—
То же в пересчете на состав включений.	мг	14688.90	5935.18	784.04	37.04
	мг-экв.	638.91	296.16	64.73	1.32
	% мг-экв.	61.39	31.56	6.91	0.14
Подземные воды в одной из выработок.	мг	8639.26	1926.60	1350.23	Сл.
	мг-экв.	375.62	96.33	110.67	—
	% мг-экв.	64.56	16.50	18.94	—

Неправильные включения (рис. 27, а, г) тяготеют к зонам роста периферийных частей кристалла. Они имеют неправильные извилистые контуры, иногда с острыми шиповидными отростками, которые располагаются ближе к утолщенной части включения. В одном из них был встречен газовый пузырек аномального происхождения, который зани-

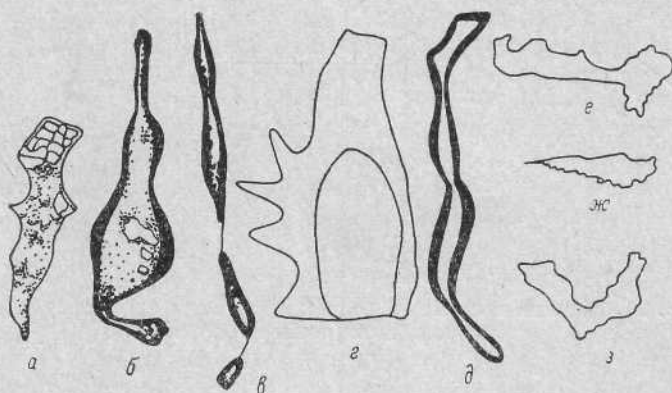


Рис. 27. Жидкие включения в кристаллах серы из Роздольского месторождения.

мал две трети полости включения. Более точно определить объем газового пузырька трудно из-за неправильной формы включения. Если допустить, что содержимое включения не изменилось со времени захвата кристаллом реликтов минералообразующей среды, то можно предположить, что в состав газовой фазы входит H_2S или CO_2 . Включение с очень большим газовым пузырьком, содержащим, по-видимому, газ SO_3 , обнаружено Е. К. Лазаренко и М. М. Сливко (1958) в парагенетическом сере кристалле целестина.

Веретенообразные включения (рис. 27, б, в, д) располагаются ближе к центральной части кристалла. Контуры их плавные, как бы с постепенным переходом от утолщенной части (раздува) к более узкой (перезиму). В самых узких местах наблюдается тенденция к разделению включения

состав подземных вод Шорсуйского месторождения

в литре			минерализация	H ₂ S	CO ₂	рН	Примечание
анions							
Cl ⁻	SO ₄ ⁻	HCO ₃ ⁻					
45.73	15.85	24.41	131.51	++	+	—	В 700 мл дистиллированной воды растворено 2.16 мл раствора жидких включений.
1.29	0.33	0.40					
63.87	16.33	19.80					
21171.29	7337.96	11300.96	60921.31	++	+	7—7.5	Качественным анализом обнаружены следы стронция и бария.
597.09	152.77	185.21					
63.87	16.33	19.80					
17004.00	3393.40	5886.50	38199.99	155.7	155.0	7.4	
479.0	71.65	96.9					
71.40	12.30	16.30					

на самостоятельные части. В скрещенных николях включения темные, а в проходящем свете просветляются только в центральной части. В двух из них (рис. 27, а, б) наблюдаются хорошо очерченные участки, не гаснущие в скрещенных николях.

Вторичные включения (рис. 27, е—з) располагаются в приповерхностной части кристалла, иногда равномерно рассеяны по всей плоскости грани (чаще всего {001}). Реже они размещены по кривым поверхностям, лишенным определенных кристаллографических индексов и примерно параллельным между собой. К вторичным относятся также мелкие включения объемом до 0.01 мм³, расположенные цепочкой по 10—15 в одном ряду.

Благодаря тому что в шорсуйской сере хорошо сохранились первичные вакуоли и отсутствуют вторичные включения, кристаллы из этого месторождения были выбраны для исследования состава минералообразующих растворов.

Как видно из табл. 13, растворы включений, а следовательно, и сероотлагающие растворы по химическому составу относятся к типу сероводородных хлоридных щелочноземельно-натриевых рассолов с общей минерализацией более 60 г/л, т. е. такие, какими они были определены косвенными методами. Реакция их нейтральная или немного щелочная, присутствие сероводорода указывает на их восстановительные свойства.

Солевой состав включений кристаллов шорсуйской серы довольно близок к составу включений в парагенетическом сере сицилийском гипсе (Sjögren, 1894), но последний беден ионами кальция.

По величине рН жидкие включения в шорсуйской сере не отличаются от включений в сере Роздольского месторождения. (Значение рН раствора включений для роздольских кристаллов серы, измеренное по нашей просьбе В. А. Калужным, равно 7±0.2).

Мы нанесли на график-квадрат Н. И. Толстухина (рис. 28) данные о составе вод Шорсуйского серного месторождения, участвующих в современном серообразовании. Поле I занимают хлоридные натриевые высокоминерализованные рассолы, связанные с нефтяными залежами и продуцирующие сероводород. Поле III представлено слабосолёными инфильтрационными водами сульфатного кальций-магниевого типа. Лежащее между ними поле II занято водами, переходными от инфильтрационных к «нефтяным», которые образовались в результате смешения I

и III. По химическому составу они изменяются от хлоридно-сульфатных кальций-натриевых вод повышенной солености и переходных к рассолам до хлоридных щелочноземельно-натриевых рассолов. Растворы жидких включений ложатся тоже в это поле и отличаются от современных сероотлагающих растворов лишь несколько повышенным содержанием бикарбонат-иона, который в подземных водах, просачивающихся в горные выработки, успеваеет улетучиться вследствие резкого понижения парциального давления углекислоты.

Таким образом, наличие однофазовых жидких включений в кристаллах самородной серы исследованных месторождений свидетельствует

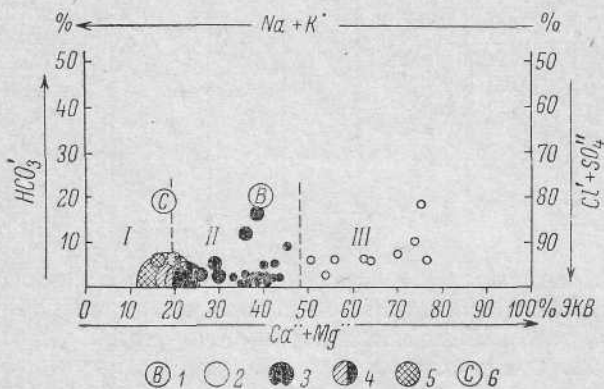


Рис. 28. Химический состав подземных вод, участвующих в современном сероотложении, и состав жидких включений (диаметр кружка в масштабе 1 мм : 10 г характеризует величину общей минерализации вод).

1 — жидкие включения в кристаллах самородной серы; 2 — инфильтрационные воды; 3 — воды, из которых отлагается самородная сера; 4 — воды, из которых отлагается самородная сера и кальцит; 5 — сероводородпроизводящие хлоридные натриевые рассолы, связанные с нефтяными залежами; 6 — жидкие включения в гипсе Сицилии.

о низкой температуре минералообразующих растворов. Кристаллизация серы из сероводородных хлоридных щелочноземельно-натриевых вод при их смешении с кальций-магниевыми инфильтрационными водами в Шорсуйском и Роздольском месторождениях происходила в условиях среды, близких к нейтральным.

Глава V

ЗАРОЖДЕНИЕ, РОСТ И ИЗМЕНЕНИЕ КРИСТАЛЛОВ СЕРЫ

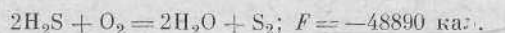
Приведенные в предыдущей главе данные по морфологии реальных кристаллов серы в совокупности с результатами экспериментальных исследований и наблюдений над современным сероотложением проливают некоторый свет и на онтогению серы, на ее кристаллогенезис. Этот вопрос, имеющий весьма важное теоретическое и особенно практическое значение, оказался к настоящему времени почти совершенно не исследован-

ным. Наши данные, конечно, не дают возможности нарисовать полную, неоспоримо ясную картину истории природных кристаллов серы, но все же позволяют подметить ряд моментов, ускользнувших от внимания предыдущих исследователей, которые могут оказаться полезными для выяснения генезиса серных месторождений.

В настоящее время наука о генезисе минеральных индивидов и агрегатов — онтогения — охватывает всю совокупность явлений, связанных с зарождением, ростом и изменением минералов (Григорьев, 1961). Эти стадии минералообразования мы и попытаемся рассмотреть в настоящей главе применительно к исследованным кристаллам самородной серы.

ЗАРОЖДЕНИЕ КРИСТАЛЛОВ САМОРОДНОЙ СЕРЫ

Самородная сера природных месторождений образуется различными путями: сублимацией ее паров и кристаллизацией расплавленных масс, выделением из нефтяного раствора — и является продуктом неполного окисления сульфидов металлов и пр. Однако все эти пути приводят к накоплению незначительных количеств серы, представляющих лишь минералогический интерес, и только один геохимический процесс приводит к образованию крупных, ценных в промышленном отношении серных месторождений. Это окисление сероводорода, образовавшегося как в результате экзогенных, так и эндогенных процессов. Реакция окисления сероводорода может быть описана простой схемой:

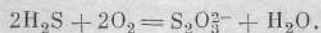


Обычно эта реакция протекает в водной, реже в газовой среде. Однако известно, что сера практически не растворима в воде (по самым оптимальным оценкам ее растворимость не превышает $5.5 \cdot 10^{-6}$ г-атом S на 1 л H_2O) и, следовательно, не может давать истинных молекулярных растворов. Привлечение каких-либо других растворителей, например углеводов, не вяжется с геологической обстановкой. Как же в таком случае может происходить образование зародышей серы, каков генезис минералообразующих частиц? Некоторый свет на этот вопрос проливают наблюдения над современными процессами, так как многие серные месторождения отличаются той примечательной особенностью, что их формирование продолжается и в настоящее время (Юшкин, 1962в, 1966б), а также экспериментальные данные. Оказывается, здесь мы сталкиваемся с несколькими способами зарождения, главную роль среди которых играет своеобразный, впервые выделяемый, биологический способ зарождения кристаллов.

БИОЛОГИЧЕСКОЕ ЗАРОЖДЕНИЕ

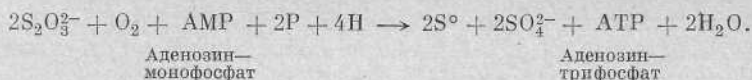
Работами М. В. Иванова (1957, 1961, 1964), проводившего обширные и весьма точные исследования геохимической деятельности микроорганизмов на серных месторождениях, убедительно доказано, что в процессе окисления сероводорода до элементарной серы самое активное участие принимают тионовокислые бактерии, в частности *Thiobacillus thioparus*.

Механизм окисления сероводорода до элементарной серы тионовокислыми бактериями довольно сложен (Соколова и Каравайко, 1964). На начальных этапах процесса сероводород превращается в тиосульфат:



Дальнейшее внутриклеточное окисление тиосульфата происходит при непосредственном участии активных ферментных систем — фосфатов и серосодержащих нуклеоидов (тиосульфатредуктаза, аденозинфосфат-

сульфуриказы: ADP-, APS- и АТФ-сульфуриказы), обладающих очень высокой активностью и катализирующих процесс. Общая схема процесса окисления тиосульфата в клетке тиобактерии:



Энергия, освободившаяся при окислении соединений серы (около 49 ккал.), используется для ассимиляции углекислоты, следовательно, соединения серы являются источником энергии для жизнедеятельности тиобактерий.

Образовавшаяся сера не накапливается в клетке тиобактерии, а в виде мельчайших капель выделяется в среду. Этим тиобактерии и отличаются от так называемых «истинных» серобактерий, строящих свое тело из серы.

Так как размер клеток тиобактерий в жидкой среде не превышает $1,2 \times 0,3 \times 0,7$ мк, капельки серы, выделяемые ими, должны быть субмикроскопическими.

Экспериментальные исследования показывают, что уже через 2—3 дня бактериальная среда с тиосульфатом начинает опалесцировать (рис. 29, а, см. в конце книги), поверхность ее покрывается пленкой серы, состоящей из отдельных капелек, рассеянных среди массы бактериальных клеток (рис. 29, б). Поверхность капелек обладает запасом свободной энергии, как и любая поверхность раздела фаз, поэтому она избирательно адсорбирует из окружающей среды одноименные частицы, т. е. другие такие же капельки серы. С течением времени капельки слипаются друг с другом в более крупные стяжения (рис. 29, в, г), последние уже в 30-дневной культуре в результате собирательной перекристаллизации (на которой мы еще остановимся детально) превращаются в мелкие правильные кристаллики (рис. 29, д).

Подобный же процесс можно наблюдать и в природе, на формирующихся в настоящее время серных месторождениях (Юшкин, 1962в, 1966е). Содержащие серу растворы отличаются заметной опалесценцией, цвет их в зависимости от концентрации серы варьирует от почти бесцветного, чуть белесоватого, до непрозрачного молочно-белого. Сера в этих растворах улавливается химическим анализом, но ее частицы настолько малы, что неразличимы под микроскопом в проходящем свете и заметны лишь на черном поле в виде светящихся точек. Переменная яркость (мерцание) точек при вращении столика микроскопа и двойное лучепреломление раствора при электрофорезе указывают на их кристаллическую природу.

Интенсивное продуцирование серы серобактериями приводит к сгущению раствора и в трещинах пород, кавернах, сточных водоемах накапливаются снежно-белые объемные и хлопьевидные сгустки серной суспензии (рис. 29, е). Помещенные в суспензию предметные стекла быстро покрываются мельчайшими, прекрасно ограниченными кристалликами серы (рис. 29, ж, з). Мелкие кристаллики легко поддаются собирательной перекристаллизации и уже через год на стеклах обрастания, ранее покрытых множеством индивидов, вырастает несколько довольно крупных, различных на глаз кристаллов (рис. 29, и). Стремление к собирательной перекристаллизации четко видно на рис. 29, ж, где мелкие кристаллики уже стремятся упорядочиться в параллельное друг другу положение. Подобное явление хорошо иллюстрируется собирательной перекристаллизацией дендритовых агрегатов серы в резине с образованием параллельных структур ее кристаллов (по Enderes, 1926).

Более детально механизм собирательной перекристаллизации частиц мы рассмотрим ниже.

Так как реакция окисления сероводорода до элементарной серы протекает с выделением 49 ккал. тепла, она может осуществляться и без участия микроорганизмов. Весьма ничтожная растворимость серы в воде заставляет продукт реакции окисления сероводорода сразу же кристаллизоваться около каких-либо потенциальных центров кристаллизации, существующих в среде. Такими центрами могут быть капельки и кристаллики серы, выделенные клетками тиобактерий, а также субмикроскопические частички (пылинки) постороннего вещества, способные адсорбировать на своей поверхности молекулы серы (например, взвешенные в воде глинистые частицы). На участках современного сероотложения удается наблюдать зарождение серы на стенках трещин и водоемов и даже на поверхности газовых пузырьков, выделяемых сероводородными водами. Видимо, электрические заряды, скапливающиеся на границе раздела жидкой и твердой, жидкой и газообразной фаз, также способствуют образованию центров кристаллизации серы. Движение воды в минерализационной полости — еще один фактор кристаллизации: соприкосновения, удары субмикроскопических частиц друг о друга приводят к их слипанию в ядра достаточно большого размера, чтобы быть центрами кристаллизации.

ЗАРОЖДЕНИЕ ПРИ ХИМИЧЕСКОЙ КОНДЕНСАЦИИ ПАРОВ СЕРЫ И РЕАКЦИЯХ МЕЖДУ ГАЗООБРАЗНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

Кристаллизация серы из ее паров является основным способом зарождения при формировании сублимационных вулканогенных месторождений. Фазовый переход газ—кристаллическая сера характеризуется фазовой диаграммой в координатах давление—температура (рис. 30), согласно которой снижение температуры пара ниже 110° или повышение давления выше 0.018 мм рт. ст. приводит к спонтанной кристаллизации серы. Однако известно (Кузнецов, 1954), что для образования равновесной капли, которая бы могла стать центром кристаллизации, необходимо одновременное случайное столкновение не менее 50 тыс. молекул пара, что в природе маловероятно. Поэтому рост кристаллов серы обычно происходит при конденсации пара на относительно более холодной поверхности стенок трещин и пустот во вмещающих породах, реже затравками служат твердые и жидкие частицы, движущиеся в газовых струях. При сублимации паров серы вначале образуются кристаллы ее высокотемпературных γ - и β -модификаций, быстро переходящих в низкотемпературную α -серу.

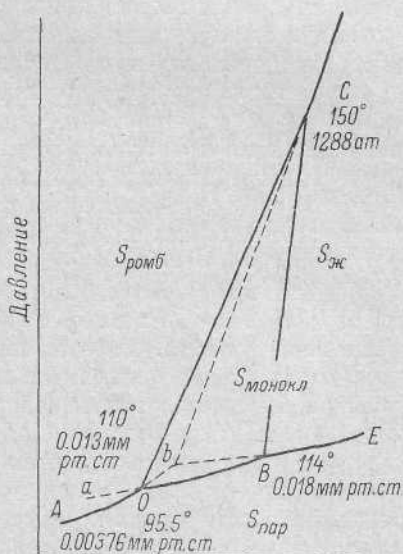


Рис. 30. Фазовая диаграмма серы.

Подобный способ зарождения кристаллов серы имеет место и при окислении свободного сероводорода в газовой фазе кислородом воздуха, обычном при формировании аэрогенных месторождений. Здесь из-за низ-

кой концентрации сероводорода в воздухе самопроизвольная кристаллизация серы вообще невозможна и зарождение кристаллов происходит лишь на стенках пустот, пылинках, капельках влаги. Нам удалось наблюдать своеобразный «серный» туман в воздухе над трещиноватой сероводородоподводящей зоной в Средней Азии, состоящий из мельчайших капелек серы, конденсирующихся на каплях воды.

ЗАРОЖДЕНИЕ ПРИ ОХЛАЖДЕНИИ РАСПЛАВЛЕННОЙ СЕРЫ

Кристаллизация расплавленной серы также имеет место в процессе формирования вулканогенных месторождений, в частности серных потоков. В разрезе потоков можно наблюдать, что кристаллизация расплавленной серы начинается от подошвы потока, его поверхности и границ с включениями частиц постороннего материала. От этих поверхностей начинается рост кристаллов, постепенно передвигающийся во внутренние части потока, сопровождаясь формированием друз по закону геометрического отбора.

ДЕЙСТВИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ И РАДИОАКТИВНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА ОБРАЗОВАНИЕ ЦЕНТРОВ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СЕРЫ

Рядом авторов (Бакли, 1954; Кузнецов, 1954, и др.) отмечалось влияние электрического поля на кристаллизацию серы. Так, при пропускании электрического тока с плотностью поля в 1500 в/см через раствор серы в сероуглероде кристаллизация серы происходила только на аноде. Аналогичное действие вызвал и разрядный ток в 40 000 в: в течение трех часов из раствора, не испытывавшего никаких других термодинамических изменений, были выращены прозрачные кристаллы серы размером в 3—5 мм. При пропускании электрического тока через расплавленную среду электрическое поле смещает максимум кривой зависимости числа центров кристаллизации от температуры на 2—3° в сторону низких температур. Поскольку в минерализационных полостях накапливаются электрические заряды на поверхностях раздела фаз, этот эффект может проявиться и при кристаллизации серы на ее месторождениях.

Опыты по кристаллизации расплавленной серы под действием радиоактивного препарата в 25 мг бромистого радия в течение 28 дней показали увеличение числа центров кристаллизации в 5 раз. Ф. Д. Чухров (1955) указывает на факты собирательной кристаллизации коллоидных частиц, какими являются минералообразующие частицы серы, под действием α -излучения. Вполне вероятно, что и этот факт имеет некоторое значение при кристаллизации серы, тем более, что сероотлагающие растворы ряда месторождений содержат повышенные количества радия (Никитин, 1932; Юшкин, 1962в, 1966г, 1966д).

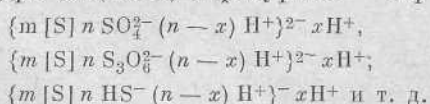
Таким образом, только при биологическом зарождении серы обязательно присутствие в минералообразующей среде готовых центров кристаллизации: каждая молекулярная частица серы, выделяемая тиобактерией, сама является потенциальным центром. При всех других процессах зарождение происходит на каких-либо природных затравках: на ранних частичках серы, на ее кристаллах ранних генераций и их осколках, на взвешенных в среде пылинках посторонних веществ, на активных участках (например, в узких выемках; Козачковский, 1948) стенок минерализационных полостей, на границах раздела фаз. Механизм зарождения на этих затравках детально разобран Д. П. Григорьевым (1961).

НЕКОТОРЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ О ХАРАКТЕРЕ
СЕРООТЛАГАЮЩИХ РАСТВОРОВ

Прежде чем перейти к механизму роста кристаллов серы, необходимо хотя бы кратко остановиться на характере сероотлагающих растворов, формирующих основные типы экзогенных серных месторождений, и на особенностях среды минералоотложения.

При рассмотрении биологического способа зарождения серы было показано, что в процессе биологического окисления сероводорода в водной среде в нее непрерывно поступают мельчайшие, менее 100 мкм, частички серы. Поскольку количество клеток на 1 см³ воды достигает 100 000, а продукция ими серы — 63—70 мг на литр воды в сутки, сероводородные воды в зоне окисления быстро насыщаются взвешенными частичками серы. Эти воды приобретают все признаки коллоидных растворов. Они обладают микрогетерогенностью: между дисперсионной средой (вода) и нерастворимой в ней дисперсной фазой (частички серы) существуют физические микроповерхности. Степень дисперсности серных частиц (менее 10⁻³ см) соответствует коллоидной. Для системы характерна термодинамическая неравновесность — слипание частиц, приводящее к выпадению их в осадок. Содержащие частицы серы воды обладают заметной опалесценцией, для них характерен эффект Тиндаля.

Известно, что частицы (ультрамикроны) серы в коллоидных растворах занимают промежуточное положение между лиофобными и лиофильными коллоидами (Weiser, 1933), но в растворах с водной дисперсионной средой они всегда гидрофобны, несмачиваемы. Поэтому коллоидные растворы серы устойчивы лишь при наличии в них защитных веществ, стабилизаторов. Такими стабилизаторами, очевидно, чаще всего являются поверхностно-активные вещества нефтяного ряда. Они адсорбируются поверхностью гидрофобных ультрамикронных серы, превращают их в гидрофильные и предохраняют от непосредственного соприкосновения друг с другом. Стабилизирующее влияние на коллоиды серы оказывает и то, что ее ультрамикроны окружены двойным электрическим слоем и являются мицеллами. Адсорбируя из дисперсионной среды комплексные ионы, в состав которых входят атомы серы, ультрамикроны серы покрываются определенно заряженным слоем, осуществляющим их физико-химическую связь с окружающей средой. Чаще всего на ультрамикронах адсорбируются анионы SO₄²⁻, S₃O₆²⁻, HS⁻ и др., поэтому коллоидные частицы серы в природных коллоидных растворах имеют отрицательный заряд и могут быть охарактеризованы мицеллярными формулами (в квадратные скобки заключено ядро мицеллы, в фигурные — заряженный комплекс):



Проводя электрофорез природных коллоидных растворов серы, из которых происходит современное ее отложение на месторождении Шорсу, мы иногда, правда, очень редко, сталкивались и с положительно заряженными частицами, объяснить строение которых очень трудно.

Для выяснения особенностей роста кристаллов серы представляет интерес вопрос о форме и структуре ядра серных мицелл. К сожалению, изучая природные коллоидные растворы серы, мы не имели возможности провести электронномикроскопическое исследование, т. е. наблюдать их непосредственно, и для суждения о форме частиц вынуждены пользоваться косвенными данными. Вероятнее всего, форма их не шаро-

образная, а кристаллическая, та же, что и форма крупных кристаллов серы, причем несколько удлиненная. Это предположение подтверждается следующими фактами: а) кристаллической формой более крупных частиц, возникающих при собирательной перекристаллизации ультрамикрон

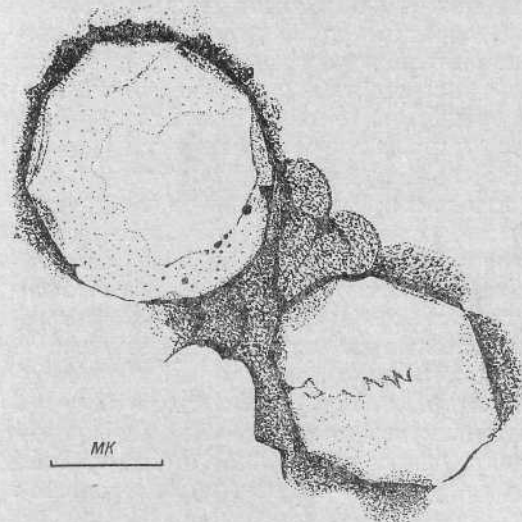
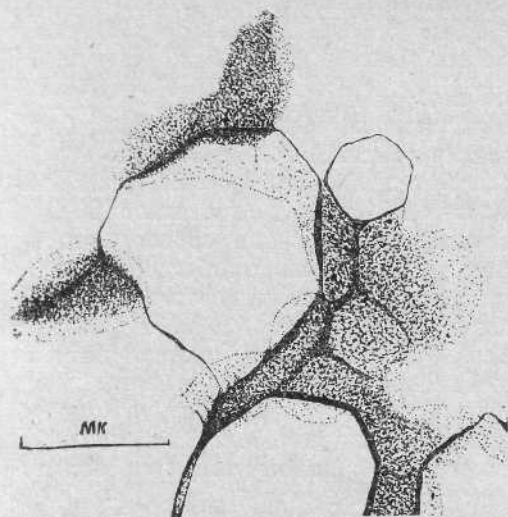


Рис. 31. Кристаллы серы, выделенные тиобактериями (по М. Розенбергу и Л. Поспишиллу, 1953).

все новые и новые частички серы, его концентрация непрерывно повышается. Это хорошо заметно по изменению его цвета от почти бесцветного, чуть опалесцирующего, до непрозрачного молочно-белого. Увеличение концентрации раствора ведет к относительноному уменьшению дисперсионной среды и увеличению дисперсной фазы. Но коагуляции раствора в типичный гель не происходит, так как параллельно с увеличением концентрации идет укрупнение частиц, переходящее порог коллоидной степени дисперсности. Коллоидный раствор теряет опалесценцию,

(рис. 29, ж, з); б) двойным лучепреломлением коллоидного раствора при электрофорезе; в) переменной яркостью, мерцанием светлых пятен при повороте столика микроскопа, если рассматривать раствор в черном поле. Правда, в коллоидных растворах серы, полученных в лабораторных условиях, частички серы иногда имеют форму капель (рис. 29, б—з), но электронномикроскопические исследования показывают, что и в искусственных средах тиобактерии выделяют обычно частички серы в виде мельчайших кристалликов. Это хорошо видно, например, на снимках, полученных М. Розенбергом и Л. Поспишиллом (1953), которые приведены на рис. 31.

О структуре ядер мицелл можно сказать более определенно — она кристаллическая, а отнюдь не аморфная, как многие считают. Мы дважды профильтровали порцию коллоидного раствора серы: вначале через обычный тонкий бумажный фильтр, отфильтровав грубодисперсные частицы, а затем через мембранный под вакуумом. Коллоидный осадок, собравшийся на мембранном фильтре, будучи подвергнут рентгеноструктурному анализу, дает прекрасную дебаграмму кристаллической серы.

Так как продуцирование серы бактериями является непрерывным на длительном отрезке времени, в коллоидный раствор интенсивно поступают

становится мутным, белая муть оседает на дно минерализационных полостей, либо собирается в хлопья и сметанообразные натеки на их стенках. Следовательно, коллоидная система переходит в еще менее устойчивую — суспензионную.

Таким образом, сероотлагающими растворами в экзогенных месторождениях являются слабо устойчивые коллоидные растворы серы в воде с кристаллической формой и структурой ультрамикрон. Каждый такой ультрамикрон является минералообразующей частицей и потенциальным центром кристаллизации.

СОБИРАТЕЛЬНАЯ ПЕРЕКРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ЧАСТИЦ СЕРЫ В КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРАХ

Собирательная перекристаллизация нерастворимых в воде частиц серы не может идти по общим законам (Григорьев, 1961) — путем растворения вещества мелких частиц и отложения его на более крупных; в коллоидных растворах она подчиняется законам коллоидной химии.

Согласно теории Дерягина—Ландау две одноименно заряженные частицы, сближаясь, испытывают одновременное действие двух противоположных сил: молекулярных вандерваальсовых сил притяжения и

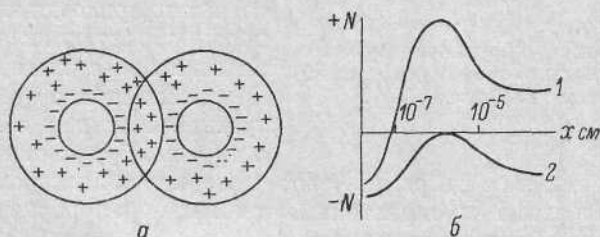


Рис. 32. Энергия взаимодействия шарообразных ультрамикроскопических частиц серы при их сближении.

электростатических сил отталкивания, препятствующих слипанию частиц. Энергия межмолекулярного притяжения проявляется на расстоянии, соизмеримом с радиусом самих частиц, и резко возрастает по мере их сближения. Но как только ионные сферы частиц начинают перекрывать друг друга (рис. 32, а), возникают силы отталкивания. Рассмотрим энергию взаимодействия этих частиц, считая ее положительной при отталкивании и отрицательной — при притяжении. Для этого будем откладывать по абсциссе (рис. 32, б) расстояние между сближающимися поверхностями x , а по ординате — энергию взаимодействия N . При больших значениях x энергия взаимодействия мала, но по мере сближения частиц возникает сила электростатического отталкивания, которая затем убывает и исчезает совсем при малых x . На кривой энергии взаимодействия частиц (кривая 1 на рис. 32, б) максимум энергии, связанной с возникновением сил отталкивания, отражает некоторый потенциальный барьер, мешающий сближению частиц на более близкие расстояния, на которых решающий перевес имеют силы молекулярного притяжения. Чтобы сблизить частицы, необходимо снять этот барьер, что в коллоидных растворах серы с отрицательным зарядом частиц может быть осуществлено добавкой электролита с положительными ионами. Это приводит к резкому изменению максимума энергии на кривой взаимодействия (кривая 2 на рис. 32, б). В природных сероотлагающих растворах снятие ионных оболочек осуществляется не добавкой электролита извне, а эволюцией

химизма самих растворов. В результате редукции иона SO_4^{2-} и образования сероводорода в них нарушается ионное равновесие и создается избыток катионов Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} и др., способных нейтрализовать ионный слой частиц серы.



Рис. 33. Слипание минералообразующих частиц серы (зарисовки с микрофотографий стекол образстания; увел. 400).

панию вершинами или ребрами, а не поверхностями граней. Наблюдение над собирательной перекристаллизацией минералообразующих частиц в растворах, формирующих серные месторождения, подтверждает это положение — мельчайшие, едва видимые под микроскопом частички серы всегда слипаются вершинками в цепочки и гроздья, причем соединяться могут не только одноименные вершинки, но и вершинки разных форм (рис. 29, ж; 33). В дальнейшем происходит упорядочение слипающихся частиц в параллельное положение и формирование единой кристаллической структуры.

Таким образом, механизм собирательной перекристаллизации частичек серы в ее коллоидных растворах можно представить следующим образом. Если в процессе броуновского движения две или несколько частиц сближаются друг с другом, вандерваальсовы связи вовлекают их во взаимное притяжение и в конечном итоге обуславливают слипание частиц вершинками (рис. 34, а). Слипание происходит необязательно в параллельном положении, но вандерваальсовы силы стремятся повернуть субиндивиды так, чтобы одна из осей, проходящих через общую вершину, стала общей. Кроме молекулярных сил, повороту частиц до параллель-

Благоприятствующим фактором укрупнения частиц является их кристаллическая форма — даже при наличии сольватной оболочки ее толщина у вершин кристаллических частиц ничтожна и значение электрокинетического потенциала ниже препятствующего слипанию (приближается к нулю). В этих точках состояние коллоидной системы изоэлектрическое и соответствует минимуму агрегативной устойчивости. Кроме того, на вершинах кристалликов больше свободных нескомпенсированных связей и присоединение к ним минералообразующих частиц энергетически более выгодно. Поэтому кристаллические минералообразующие частицы, сближаясь друг с другом, будут стремиться к сли-

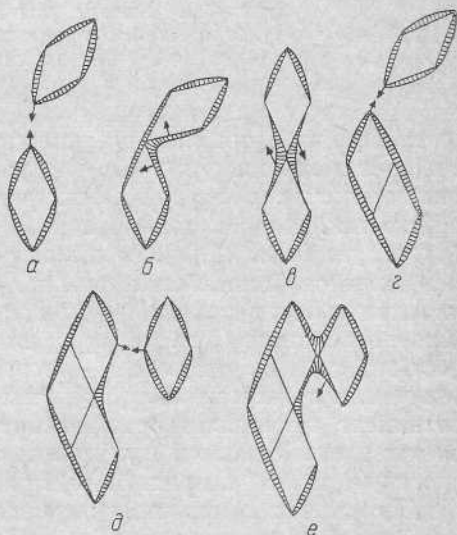


Рис. 34. Схема параллельного упорядочения слипающихся частиц серы, окруженных сольватными оболочками.

ного положения способствуют разнице поверхностного натяжения сольватной оболочки в остром и тупом углах и расклинивающее действие тонкого слоя жидкости в остром угле (рис. 34, б). Последнее наиболее резко проявляется, как известно (Писаренко и др., 1964), при толщине пленки менее 0.15 мк, когда жидкость приобретает ряд свойств, присущих твердому телу, в частности упругость формы. Это расклинивающее действие обусловлено ионным характером двойного электрического слоя. В результате действия этих сил слившиеся кристаллические частички ориентируются в четковидные агрегаты с параллельной ориентировкой их структур. Но такое положение крайне неустойчиво — частицы все еще обладают большой поверхностной энергией, стремящейся к минимуму, а поверхностное натяжение сольватной пленки, как и поверхностное натяжение вмещающего частицы раствора, находится в смежных углах в состоянии неустойчивого равновесия (рис. 34, в). Достаточно незначительно увеличить адсорбционному слою с одной стороны, как это равновесие нарушается и частицы скользнут гранями, уменьшив поверхностную энергию до возможного минимума (рис. 34, г).

Тем же способом к двум слившимся частицам присоединяется третья, четвертая и т. д. (рис. 34, д, е). Срастание частиц, конечно, происходит во всех трех направлениях, а не в одной плоскости, как это изображено на двухмерной модели. При наличии входящих углов в параллельном сростке частиц новые частицы прежде всего стремятся заполнить их, как энергетически более выгодные положения. Одновременно с упорядочением кристаллической формы сростка происходит упорядочение кристаллической структуры его под действием тех же ван-дерваальсовых сил связи между молекулярными кольцами, заполнение структурных вакансий, каналов, пустот, превращение параллельного сростка в монокристалл.

Так, минуя стадию коагуляции, стадию геля, из частиц серного золя путем их собирательной перекристаллизации происходит образование кристаллов. Укрупненные кристаллики вследствие значительного веса не могут оставаться далее в растворе во взвешенном состоянии и либо прикрепляются к стенкам полости, либо оседают на дно. Кроме того, концентрация частиц необязательно должна происходить во взвешенном состоянии, центры зарождения кристаллов, как отмечалось выше, чаще располагаются на стенках полостей.

ИДЕАЛЬНЫЙ РОСТ КРИСТАЛЛОВ СЕРЫ (РОСТ ПЛОСКИМИ СЛОЯМИ)

Изложенные в предыдущих главах наблюдения над морфологическими особенностями кристаллов серы и характером их граничных скульптур убедительно указывают на рост плоскими слоями, тангенциально разрастающимися от генерирующих точек на вершинах и генерирующих линий на ребрах к центру грани. Довольно большая толщина слоев, измеряемая микронами, десятками, сотнями микронов и даже миллиметрами, позволяет предположить, что величина минералообразующих частиц, наращивающих слои, также довольно значительная. Это предположение подтверждается наблюдениями над ростом кристаллов серы на участках современного сероотложения и рядом других косвенных фактов. Так, например, нами установлено, что кристаллы серы в процессе роста очень чутко реагируют на направление силы тяжести, соответствующим образом изменяя свою форму. Это можно объяснить лишь тем, что минералообразующие частицы вовлечены в гравитационное оседание. Если бы размер частиц превышал 1 ммк, то согласно закону Стокса они находились во взвешенном состоянии, не оседая, десятки лет и даже при размере

в 10 ммк — месяцы, поэтому гравитационного изменения формы выращиваемого ими кристалла трудно было бы ожидать. Ясно, что их размер близок к микронному, а в некоторых случаях и более крупный. Отметим, что рост кристаллов различных веществ толстыми слоями наблюдали многие кристаллографы-экспериментаторы (Аншелес, 1943; Бакли, 1954, и др.), так что сера в этом отношении вряд ли является чем-то исключительным. На этих данных строятся представления школы Баларева—Франка—Траубе о росте реальных кристаллов, явно предвосхищенные еще Е. С. Федоровым (1915).

Начало нарастания на кристаллический зародыш минералообразующих частиц то же, что и в случае описанной выше собирательной перекристаллизации (рис. 34). Аналогичен, видимо, и процесс дальнейшего роста кристалла. Ван-дер-Ваальсовы силы создают вокруг растущего кристалла внешнее силовое поле, которое взаимодействует с силовыми полями приближающихся к нему минералообразующих частиц и притягивает их к поверхности кристалла.

Интересно, что согласно расчетам В. Косселя (Kössel, 1927) для молекулярных кристаллов (в отличие от ионных), присоединение одиночной минералообразующей частицы энергетически наиболее выгодно во внутренних частях граней, менее выгодно на ребрах и еще менее — на вершинах кристаллов. Кристаллы серы имеют типичную молекулярную структуру, и рост слоев, кажется, должен бы начинаться с центра грани. На самом же деле, как показывают исследования многочисленных скульптур роста, направление роста всегда противоположно предполагаемому В. Косселем и идет от вершин и ребер к центру грани.

Что же мешает присоединению минералообразующих частиц к центральным частям граней? Видимо, причина та же, что и при слипании коллоидных частиц, т. е. блокировка граней сольватными ионными пленками. Эти пленки, создавая потенциальный барьер перед приближающимися к растущему кристаллу частицами, действуют так же, как и диффузионный экранирующий слой при росте ионных гетерополярных кристаллов. Кроме того, сольватные пленки тормозят концентрационные токи, мешая граням быстро освободиться от выделяющейся при присоединении частиц теплоты, что исключено на вершинах и ребрах. Все это ведет к тому, что генерирующими точками на растущем кристалле серы становятся вершины и ребра.

Механизм ориентировки частицы параллельно кристаллу тот же, что и при собирательной перекристаллизации. В незаполненном слое она в первую очередь стремится занять энергетически выгодный двугранный входящий угол, а попадая на поверхность заполненного, скользит по ней, пока не достигнет одного из ребер.

Необходимым условием совершенства растущего кристалла является одинаковая величина минералообразующих частиц, настраивающих плоские слои. Если рост кристалла происходит в физически и химически стабильном растворе, это условие выдерживается. Гиобактерии во всей массе раствора развиваются одинаково и выделяют соизмеримые ультрамикроны серы. Укрупнившиеся частицы, прежде чем достичь поверхности кристалла, седиментируются в более низкие слои раствора, расслоенного по принципу Лапласа—Перрена, и не участвуют в росте кристалла, прикрепленного в минерализационной полости на уровне данного слоя. В связи с этим интересно отметить, что в верхних частях минерализационных полостей скульптура на гранях кристаллов тонкая, слои роста также тоньше, чем в нижних, что отражает эффект расслоения раствора по крупности минералообразующих частиц. Но даже и некоторая разница в размерах минералообразующих частиц, видимо, не оказывает заметного влияния на совершенство кристаллов — она нивелируется при упорядо-

чении структуры под действием вандерваальсовых сил связи между молекулярными кольцами.

Значительная разница размеров уже вызывает те многочисленные несовершенства реальных кристаллов серы, которые были описаны в предыдущей главе.

ПРИЧИНЫ ИЗМЕНЕНИЯ ФОРМЫ КРИСТАЛЛОВ СЕРЫ

Рассматривая облик и габитус кристаллов серы, мы неоднократно подчеркивали их изменчивость, выражающуюся в различных комбинациях простых форм на кристаллах из разных месторождений, в разной степени развития этих форм и граней одной и той же формы. Отмечались и случаи изменения формы в процессе роста кристаллов.

Чем же определяется разнообразие форм кристаллов серы? Можно было бы предположить, что причиной различной формы кристаллов является различная форма минералообразующих частиц, строящих кристалл. Действительно, в разных условиях тионовокислые бактерии выделяют в среду частички разной формы: каплевидные, остропирамидальные, усеченнопирамидальные (рис. 29, б, ж, з; 31). На резкое изменение формы частиц серы в колониях различных серувывделяющих бактерий указывал и В. И. Вернадский (1912). В то же время, наблюдая рост кристаллов серы на участках современного сероотложения, мы неоднократно замечали, что из кристаллических частиц одной формы, например остропирамидальных, растут кристаллики другой формы — усеченнопирамидальные (рис. 33). Видимо, основную роль играют какие-то другие факторы, тем более что различной формой выделяемых бактериальными клетками частиц нельзя объяснить изменение формы кристаллов в вулканогенных месторождениях, где условия их роста явно абиогенны. Искать эти факторы нужно во взаимодействии растущего кристалла со средой.

Но и здесь мы встречаемся с рядом трудностей. Структура серы молекулярная, все узлы в ней заняты одинаковыми восьмиатомными молекулами, поэтому нельзя объяснить появление на ее кристаллах граней тех или иных простых форм энергетически первенствующей ролью частиц определенного сорта, как это делается для ионных кристаллов с помощью кристаллохимического метода И. И. Шафрановского (1960а). Вряд ли играет большую роль и концентрация раствора, так как повышение в нем количества минералообразующих частиц коллоидной степени дисперсности не изменяет существенно характера взаимодействия кристалл—раствор, но резко повышает вязкость последнего. Повышенная вязкость не оказывает влияния на ограничение растущих кристаллов (Кузнецов, 1954), но изменяет тангенциальный рост кристаллов на преимущественно нормальный (Мокиевский и Семенюк, 1952). Это служит причиной образования скелетных кристаллов, но с той же комбинацией форм, что и на кристаллах, выросших в условиях малых пересыщений.

Наиболее убедительное объяснение появлению различных простых форм на кристаллах серы, растущих в разных условиях, дает лишь принцип Кюри—Гиббса—Вульфа, построенный на понятии о поверхностной энергии. Влияние поверхностной энергии на особенности ограничения кристаллов серы отмечал еще В. И. Вернадский (1903), но он принимал во внимание лишь энергию самих граней, не учитывая влияния на нее энергии среды минералоотложения, поэтому его положения оказались не совсем убедительными.

Согласно принципу Кюри—Гиббса—Вульфа (Curie, 1908), кристалл, находящийся в состоянии равновесия с собственным раствором или рас-

плавом, принимает такую форму многогранника, при которой его поверхностная энергия имеет наименьшее значение при данном объеме, т. е.

$$\sigma_1 S_1 + \sigma_2 S_2 + \dots + \sigma_n S_n = \min \text{ (при } V = \text{const),}$$

где $\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_n$ — удельная поверхностная энергия граней простых форм, принимающих участие в ограничении кристалла; S_1, S_2, \dots, S_n — площадь граней простых форм.

Принцип Кюри можно выразить и с помощью ретикулярных плотностей граней простых форм, как это сделал Г. В. Вульф (1895), так как грани с наибольшей ретикулярной плотностью обладают наименьшей поверхностной энергией. Таким образом, мы приходим к закону Браве. Очевидно, что скорость роста граней обратно пропорциональна их ретикулярной плотности, и грани с низкими плотностями и высокой поверхностной энергией будут расти быстро и в конце концов исчезать. Кристалл равновесной формы будет ограничен простыми формами с гранями, обладающими наивысшей ретикулярной плотностью. Для кристаллов серы это дигипирамида {111}, ею чаще всего образованы кристаллики, получаемые искусственной кристаллизацией из большинства поверхностно-малоактивных растворителей. Дигипирамида {111} является габитусной формой и на основной массе природных кристаллов серы.

Изменение физико-химических особенностей раствора вызывает изменение не только поверхностной энергии всего кристалла, но и удельной поверхностной энергии каждой его формы, причем энергия разных форм изменяется в неодинаковое число раз. Минимум свободной энергии находящегося в таком растворе кристалла должен достигаться уже иной комбинацией форм, что ведет к изменению ограничения кристалла. Поэтому-то из острогипирамидальных минералообразующих частиц, форма которых была равновесной в клетке тибактерии, в минерализационных полостях вырастают усеченнодигипирамидальные кристаллы (приведенный выше пример).

Изменение удельной поверхностной энергии граней простых форм растущего кристалла серы можно объяснить целым рядом факторов. Одним из них является образование двойного электрического слоя на поверхности кристалла. Поскольку толщина сольватной оболочки на гранях простых форм неодинакова вследствие их разных электрокинетических сил связи с раствором и неодинаковой ретикулярной плотности, степень изменения поверхностной энергии также будет меняться. Те грани, на которых этот слой тоньше и состояние которых, следовательно, ближе к изоэлектрическому, обладают повышенной скоростью роста и стремятся к зарастанию, в то время как грани с более толстым сольватным слоем растут медленнее и превращаются в габитусные. Поскольку сольватные оболочки на кристаллах серы могут быть разного типа (анионные — SO_4^{2-} , $\text{S}_3\text{O}_6^{2-}$, HS^- и т. д., катионные), имеется возможность широких вариаций изменения поверхностной энергии простых форм и вытекающего из этого изменения формы кристаллов.

Физическая адсорбция химических или механических компонентов раствора, например капелек битума, гранями растущего кристалла также изменяет поверхностную энергию последних.

В связи с этим интересно упомянуть об экспериментах А. Михаэlsa и А. Колвилла (Michaels a. Colville, 1960) по кристаллизации адипиновой кислоты (АК) в водном растворе. Скорости роста граней кристаллов АК в обычных условиях возрастают в порядке (100) → (010) → (001) и константы скоростей находятся в соответствии с ретикулярной плотностью. Мельчайшие количества анионного агента вызывают гораздо большее снижение скорости роста граней (010) и (110), чем грани (001), и кристаллы АК вырастают в виде призм или иголок. Катионный агент вызы-

вает противоположное действие — кристаллы вырастают в виде пластин. Анионные агенты адсорбировались на гранях кристаллов физически, в то время как катионные — химически.

На кристаллах серы анионные агенты значительно замедляют рост пинакоидальных граней (001) и стимулируют рост таблитчатых кристаллов.

В изменении поверхностной энергии кристаллов серы очень велика роль поверхностно-активных веществ органического происхождения, содержащихся в парагенных сере нефти и ее производных и в обилии поступающих в сероотлагающие растворы. В процессе кристаллизации, как показали интересные эксперименты Г. С. Коршунова и В. А. Мокиевского (1948), молекулы поверхностно-активного вещества, избирательно адсорбируясь на гранях возникающих зародышей кристалла, изменяют их форму. Это изменение формы кристалла, связанное с изменением удельной поверхностной энергии простых форм избирательно адсорбированным поверхностно-активным веществом, известно как эффект адсорбционного модифицирования.

Таким образом, только принцип Кюри—Гиббса—Вульфа дает наиболее удовлетворительное объяснение разнообразию форм кристаллов серы, однако это не значит, что он применим к кристаллам всех минералов. В частности, для ионных кристаллов более убедителен принцип И. И. Шафрановского, учитывающий динамику кристаллической структуры в различных средах.

АНОМАЛЬНЫЙ РОСТ КРИСТАЛЛОВ СЕРЫ

Под нормальным ростом кристалла И. И. Шафрановский (1962 г.) понимает такой рост, в течение которого кристалл остается геометрически правильным замкнутым многогранником, сложенным однородным веществом с упорядоченной структурой. Для кристаллов серы экзогенных месторождений это рост плоскими слоями в идеальной последовательности: вершинные формы → реберные формы → гранные формы, т. е. В+Р+Г. При росте кристаллов серы в природных условиях нормальный рост постоянно сопровождается многочисленными аномальными отклонениями, отражающимися в морфологии реальных кристаллов (гл. IV). Иногда эти отклонения незначительны и ими можно пренебречь, иногда они становятся определяющими для формы растущего кристалла, тогда приходится говорить уже не о нормальном, а об аномальном росте.

Рассмотрим некоторые случаи аномального роста кристаллов серы.

Спиральный рост. На ряде кристаллов серы при тщательном изучении поверхности граней удается заметить спиральные скульптуры роста. Их зарождение начинается иногда в одной точке близко к середине грани, иногда в двух-трех точках на разных участках граней, преимущественно граней третьего пинакоида таблитчатых и пластинчатых кристаллов. Б. И. Сребродольский (1966) заметил, что точками зарождения спиралей являются места сочленения участков граней с нарушенной параллельностью, неодинаковая высота которых служит причиной образования винтовых дислокаций. Возможно, что спиральным ростом объясняются аномальные случаи роста кристаллов с обратным нормальному направлением разрастания слоев (от центра граней к ребрам и вершинам), ведущие к образованию кривогранных антискелетных кристаллов (гл. IV).

Зональный рост. В процессе роста кристаллы серы часто захватывают разнообразные твердые и жидкие включения, нарушая целостность структурной решетки. Особенно благоприятные условия для захвата включений создаются при росте кристалла из неодинаковых

по размеру минералообразующих частиц, когда все неровности на его поверхности заполняются либо раствором, либо посторонним минеральным веществом. Поскольку захват включений — поверхностное явление, кристаллы серы могут приобретать зональное строение с различными физико-химическими свойствами зон, отражающих определенные этапы роста кристалла.

Секториальный рост. Рост кристаллов имеет источник своего появления в том же захвате включений, но происходящем избирательно различными участками кристалла. В главе IV мы приводили примеры избирательного поглощения битумов вершинами и ребрами кристаллов серы. Это приводит к образованию свободных от примесей граничных пирамид, разделенных физически отличными гранными и реберными пучками. Сюда же относятся и кристаллы, избирательно поглощавшие гранями включения мелкозернистого кальцита. Симметрия пирамид роста почти никогда не соответствует идеальной симметрии граничных пирамид, она искажается наложением симметрии минералообразующей среды (Шафрановский, 1961). Физическая причина изменения симметрии лежит в четко наблюдаемом сдвиге включений по направлению потока минералообразующих частиц.

Формирование параллельных сростков и двойников. Кристаллы самородной серы проявляют очень резко выраженную тенденцию к формированию параллельных сростков, что объясняется особенностями их роста из сравнительно крупных минералообразующих частиц. Если поверхность кристалла надстраивается частицами одинаковых размеров, кристалл растет нормально, как монокристалл. Но возможно, что к его поверхности окажется приближенной и крупная частица, образовавшаяся путем собирательной перекристаллизации минералообразующих частиц, т. е. еще один растущий монокристалл. Какое влияние она окажет на развитие кристалла-субстрата, зависит от их взаимодействия. Возможны три случая. В первом случае вандерваальсовы силы взаимодействия двух субиндивидов вполне достаточны для их упорядоченной параллельной ориентировки. Нарастающий субиндивид соприкасается с субиндивидом-субстратом гранями одной и той же простой формы и поворачивается, пока не займет параллельное положение. В дальнейшем эти субиндивиды, как находящиеся в одинаковых условиях, развиваются одинаково, продолжая сохранять относительный размер. Вследствие разных возможных плоскостей срастания, разной относительной величины субиндивидов и разной последовательности присоединения их к субстрату параллельные сростки имеют самую различную форму (гл. IV), но, расчленив любой параллельный сросток на отдельные субиндивиды, легко восстановить историю его формирования. Во втором случае нарастающий субиндивид, поворачиваясь на грани субиндивида-субстрата, стабилизируется в таком положении, когда их структуры связываются между собой двойниковой связью. Связи между сдвойникованными субиндивидами серы значительно слабее, чем между параллельными, поэтому и двойники встречаются сравнительно редко. В третьем случае вандерваальсовы силы взаимодействия между субиндивидами (вследствие большой величины или энергетически невыгодного положения в начальные моменты соприкосновения последних) недостаточны для их закономерной соориентировки. В этом случае субиндивиды срастаются незакономерно, их дальнейшее поведение определяется в совокупности с соседними кристаллами законами друзового роста. Отметим, что нарастающие на кристаллы серы более поздние субиндивиды более чем в 90% случаев занимают параллельное или близкое к нему (с разницей от нескольких минут до $1-1.5^\circ$) положение.

Скелетный рост. Очень характерен для кристаллов серы и объясняется неравномерной скоростью роста вершинных, граничных и реберных форм. Очень часто отмечается, когда разные участки кристаллов или отдельные простые формы на них находятся в неодинаковых стадиях скелетного роста, иногда часть кристалла растет как скелет, а другая — как правильный выпуклый многогранник. Наши наблюдения полностью подтверждают представление В. А. Мокиевского и С. Н. Семенюк (1952) о том, что причиной скелетообразования является повышенная вязкость минералообразующих растворов. При больших пересыщениях серного золя, когда его физическое состояние приближается к вяз-

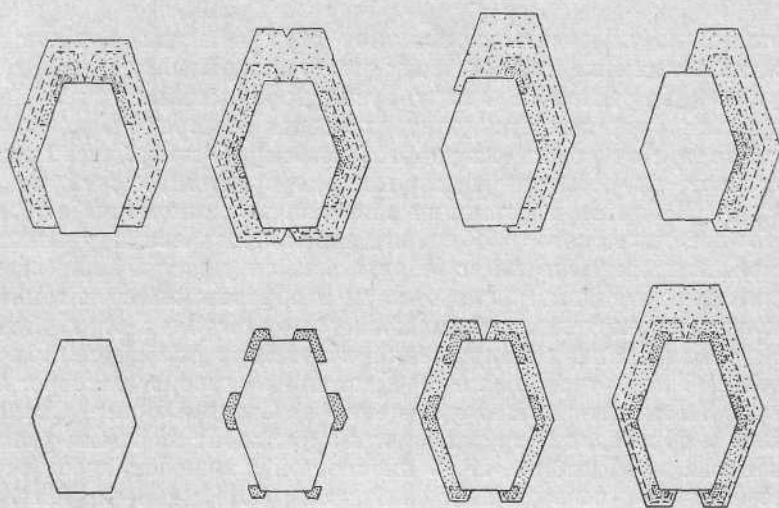


Рис. 35. Примеры перерастания скелетных кристаллов в монокристаллы (верхний ряд) и схема эволюции формы: монокристалл → скелетный кристалл → монокристаллы (нижний ряд).

кому гелю, затрудняется движение концентрационных токов, отвод тепла от растущих граней и диффузия минералообразующих частиц к ним. Это еще более стимулирует и без того резкую вследствие сольватации тенденцию к росту вершинных и реберных форм, преобразует тангенциальный рост кристаллов в преимущественно нормальный.

Рост кристаллов из скелетов и параллельных сростков. Как на скелетных кристаллах, так и на параллельных сростках имеются многочисленные отрицательные участки с входящими углами, очень неустойчивые в нормальных условиях и стремящиеся к зарастанию. Поэтому при понижении вязкости среды параллельные сростки и скелеты постепенно принимают форму, близкую к форме идеального выпуклого многогранника, причем благодаря зональному распределению пигментирующей битуминозной примеси удается проследить все стадии такого выправления формы (рис. 35). Именно этим причинам обязано блоковое строение и мозаичность кристаллов серы, иногда усиливающиеся в результате последующей механической блокировки.

ИЗМЕНЕНИЕ КРИСТАЛЛОВ СЕРЫ

Выросший в природных условиях кристалл не является стабильным телом, а подвергается изменениям различного физико-химического характера, связанным с особенностями той среды, в которой он оказался,

прекратив свой рост. Как указывает Д. П. Григорьев (1961), «даже процесс роста заключает в себе изменение химизма минерала, а также его формы и размера» (стр. 126). Изучение кристалломорфологических особенностей измененных кристаллов дает возможность выяснить причины, породившие эти изменения и, следовательно, судить о процессах, протекавших на закончивших формироваться месторождениях, а также об антагонистических процессах, сопровождавших образование минерала. Все эти вопросы очень важны для познания генезиса серных месторождений, поэтому следует на них кратко остановиться.

МЕХАНИЧЕСКИЕ ИЗМЕНЕНИЯ

Механические изменения кристаллов серы связаны с приложением к ним статических или динамических нагрузок, вызывающих в кристаллах хрупкие, пластические или упругие деформации.

Самородная сера является очень хрупким минералом, легко раскалываемым при очень слабых ударах, поэтому ее природные кристаллы нередко несут на себе следы хрупких деформаций, преимущественно скальвания. Хрупкие деформации испытывают кристаллы из зон пострудного тектонического дробления, зон тектонических трещин и из минерализационных полостей с обрушившейся кровлей или стенками. К хрупким деформациям можно отнести и образование сети тонких трещин в нагреваемых или охлаждающихся кристаллах серы, вызванное накоплением внутренних напряжений вследствие слабой теплопроводности серы. Такие трещиноватые кристаллы широко распространены, например в Алексеевском месторождении на Средней Волге. Скальвание кристаллов и образование трещин в них происходит по самым различным направлениям, но большая часть плоскостей скола совпадает с плоскостями возможной несовершенной спайности $\{001\}$, $\{110\}$ и $\{111\}$. Хрупким деформациям обязано истирание кристаллов серы в осыпях (Юшкин, 1963в).

В результате термического или динамического дробления кристаллов кристаллическое выполнение минерализационных полостей может превращаться во вторичнозернистое. Среди зерен — обломков кристаллов серы еще заметны остатки прежних индукционных граней, границы прежних больших кристаллов, остатки зонального строения, улавливаются с трудом нечетко выраженное друпное строение выполнений. Дальнейшее дробление нацело уничтожает и эти остатки.

Пластические деформации, как показали исследования Д. П. Григорьева (1961), В. А. Мокиевского, В. М. Титова, З. В. Бартошинского (1962) и др., являются одним из широко распространенных видов изменения кристаллов. Проявляются они и на кристаллах серы, но изучены очень слабо.

Одним из примеров пластического изменения кристаллов серы могут служить изогнутые кристаллы, описанные Б. И. Сребродольским (Сребродольский, 1961а; Сребродольский и Юшкин, 1966а). Они обнаружены в минерализационных полостях предкарпатских месторождений и представлены чаще всего столбчатыми двойниками по $\{101\}$, либо листоватыми кристаллами, соединяющими своими концами противоположные стенки минерализационных полостей. Изгиб кристаллов сопровождается появлением на их гранях деформационной штриховки скольжения, фиксирующей плоскости скольжения $T \{111\}$ в направлении $t [110]$, что согласуется с данными Мюгге (Mügge, 1920). Скольжение слоев при изгибе кристалла сопровождается изгибом самих слоев и некоторым их поворотом, на что указывает астеризм пятен на лауэграммах деформированных кристаллов. Следовательно, помимо скольжения, в изогнутых кристаллах серы наме-

чается слабое блокирование. Причиной изгиба кристаллов является медленное сокращение минерализационных полостей.

Вторым проявлением пластических деформаций является блокирование кристаллов серы, также описанное Б. И. Сребродольским (1961а). Оно заключается в том, что кристалл в результате деформации приобретает блоковое строение, причем отдельные блоки повернуты относительно друг друга на некоторые углы, но сплошность кристалла при этом сохраняется. На кристаллах серы блокирование отмечено на гранях дигипирамиды $\{111\}$, отчего они приобретают вид мозаики. Блокование, так же как и изгиб, сопровождается штриховкой скольжения по $\{111\}$.

Отметим еще один случай проявления пластических деформаций, правда, менее четко выраженный. При гониометрическом измерении некоторых кристаллов серы, особенно крупных, нас удивляли заметные (от нескольких минут до половины градуса) отклонения координат φ и ρ граней от теоретических значений. Чтобы проверить сообщенное нам устно предположение В. А. Мокеевского, не связаны ли эти отклонения с пластическими деформациями, мы сняли с них лауэграммы, на которых оказался четко выраженным астеризм пятен. Видимо, здесь имеет место пластическое течение материала под действием собственного веса, так как изученные кристаллы росли свободно на стенках полости и не подвергались каким-либо другим динамическим или статическим нагрузкам.

Подводя итог, можно сделать вывод, что под действием динамических внезапно приложенных и ударных нагрузок кристаллы серы подвергаются хрупким (скалывание, реже разрыв) деформациям, а под действием статических — пластическим (скольжение, блокирование).

РАСТВОРЕНИЕ КРИСТАЛЛОВ

Кристаллы серы со следами естественного травления встречаются довольно часто, особенно на месторождениях, где связь серы с нефтями и другими битумами нефтяного типа выражена наиболее четко (Средняя Азия, Средняя Волга, Сицилия, побережье Мексиканского залива). Начиная с первого исследования Бомбиччи, проведенного в 1894 г. (см. Вернадский, 1903), формы естественного и искусственного травления серы изучались целым рядом минералогов (Kreutz, 1916; Rosicky, 1923; Niggli, 1923; Aminoff, 1927; Novak, 1930; Warren and Burwell, 1935; Лазаренко, 1947; Laszkiewicz, 1956; Сребродольский, 1962; Сребродольский и Юшкин, 1966б, и др.), но общая картина травления до сих пор остается неясной. Это не дает возможности окончательно решить вопрос о симметрии серы. В. Ф. Алявдиным, И. И. Шафрановским и автором настоящей работы в течение ряда последних лет проводилось детальное исследование исключительно богатых разнообразными фигурами природного растворения кристаллов серы из Шорсу, сопровождающееся экспериментами по искусственному травлению. Результаты исследования будут в ближайшее время опубликованы отдельной статьей, здесь же ограничимся их кратким изложением.

Растворителями серы в природных условиях является нефть и ее производные, нередко заполняющие минерализационные полости или периодически проникающие в них вместе с сероотлагающими растворами. Известны случаи, когда серное выполнение полостей оказывается полностью растворенным. Нефти серных месторождений, как и твердые битумы, всегда характеризуются вследствие этого повышенной сернистостью, иногда достигающей насыщения.

Различная природа сероотлагающих и серорастворяющих растворов, различие процессов роста и растворения кристаллов не только по знаку, но и по физико-химической сущности исключает их взаимобратимость.

Вместе с тем общая картина развития форм растворения представляется как бы обратной развитию форм роста. Если при росте мы наблюдаем постепенное развитие положительных форм от вершинных к реберным и далее к гранным, то при растворении в этом направлении развиваются отрицательные формы.

В начальную стадию растворения грани кристаллов на участках с дефектами решетки покрываются ямками травления, а ребра слегка при-тупляются пререзионными гранками растворения. Здесь дефектные формы растворения, подчиняющиеся законам роста отрицательного кристалла, и формы, подчиняющиеся законам растворения положительного кристалла, еще отличимы друг от друга. Развитие процесса растворения влечет за собой разрастание фигур травления и пререзионных граней, появление множества новых ямок и граней, слияние и перекрытие тех и других форм. Совокупность форм растворения приводит в итоге к конечной округлой форме растворения, более или менее устойчивой в данных условиях.

Рассмотрим образование и морфологию этих форм растворения. Фигуры травления, связанные с дефектами решетки, в начальные стадии распределяются на поверхности граней одних и тех же форм крайне неравномерно, приурочиваясь к участкам несовершенства граней, скоплениям твердых и жидких включений, трещинкам, зонам пластических деформаций.

В самые начальные стадии растворения форма фигур травления вполне определена для граней каждой простой формы.

На пинакоидальных гранях $\{001\}$ элементарные фигуры травления имеют форму отрицательных пирамидок (если учитывать совокупность форм на двух противоположных гранях — отрицательных разъединенных дипирамид), форма которых приведена на рис. 36, *a—г*. Поверхность ямок округлая, переходная к конической. При гониометрическом исследовании она дает сложную систему рефлексов в виде двух эллиптических колец с яркими точками на них, отвечающими формам с символами $\{119\}$, $\{117\}$, $\{0 \cdot 1 \cdot 25\}$, $\{1 \cdot 0 \cdot 17\}$ или близкими к ним. Симметрия ямок соответствует симметрии кристаллов в этом направлении.

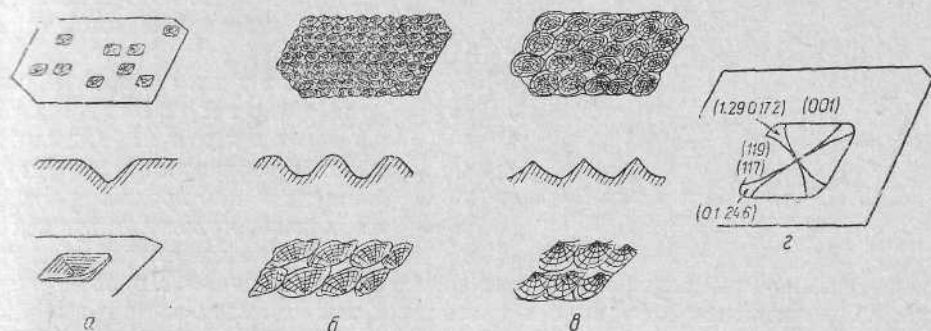
На гранях дипирамид $\{113\}$ и $\{111\}$ форма элементарных ямок в общем близка друг другу (рис. 36, *д—э*). Ямки асимметричны, как асимметричны и сами грани, их кривогранная поверхность расчленяется на четыре зоны, как бы разделенные диагоналями трапеции, к форме которой приближаются очертания ямок. Верхняя и нижняя зоны образуют единую кривую поверхность, образованную многочисленными последовательно сочленяющимися гранками одного пояса, среди которых наиболее четкими сигналами выделяются формы $\{553\}$, $\{224\}$, $\{331\}$, $\{551\}$, $\{112\}$, $\{335\}$ на гранях дипирамиды $\{111\}$ и формы $\{337\}$, $\{112\}$, $\{335\}$, $\{119\}$, $\{115\}$, $\{114\}$ — на гранях дипирамиды $\{113\}$. Сигналы лежат на сплошном световом луче, отражающем цилиндрическую кривизну поверхности. Боковые зоны плоские и образованы формами $\{133\}$, с одной стороны, и $\{354\}$ или $\{3 \cdot 5 \cdot 10\}$ — с другой.

Элементарные ямки на гранях ромбической призмы $\{011\}$ весьма своеобразны. Они имеют форму правильных ромбов, расположенных таким образом, что одна половина ромба находится на грани (011) , вторая — на смежной ей грани $(0\bar{1}1)$. Кривую поверхность ромба слагают сочленяющиеся гранки форм $\{111\}$, $\{315\}$ и $\{101\}$. Этот ромб как бы окружен четырьмя треугольниками еще одного расчлененного по диагоналям ромба с более резко выраженной кривизной поверхности, сложенной участками граней с символами (011) , (133) , (124) , (354) . Общая форма ямки и ее ориентировка на грани (011) показана на рис. 35, *и, к*.

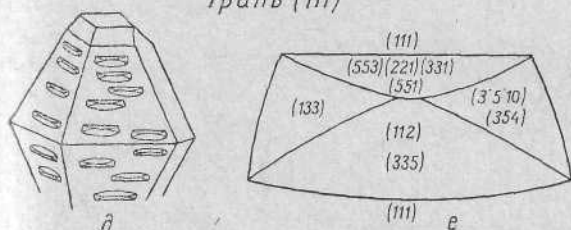
Симметрия элементарных ямок травления на всех гранях соответствует симметрии самих граней.

Разрастание единичных ямок травления и заложение новых совершенно изменяют скульптуру граней, придают им изъеденный, очень сложный вид. Грани третьего пинакоида отличаются закономерно выраженной эволюцией ямок травления. Они постепенно полностью покрываются элементарными ямками и приобретают правильную ячеистую скульптуру. Постепенно стенки между ячейками также растворяются; остаются лишь

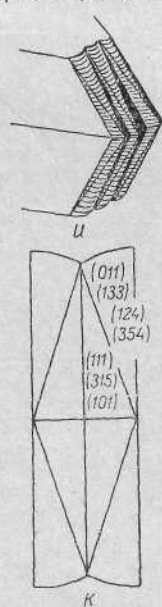
Грань (001)



Грань (111)



Грань (011)



Грань (113)

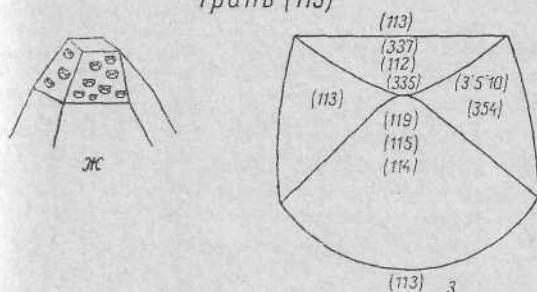


Рис. 36. Форма элементарных ямок травления и их ориентировка на гранях кристаллов серы.

бугорки — холмики растворения, которые в конце концов также нивелируются. Это развитие форм растворения на гранях пинакоида можно проследить по рис. 36, а, б, в. На диспирамидальных гранях развитие ямок травления приводит к образованию штриховки растворения, иногда отражающей явно пластинчатое по {001} строение кристалла. Такое строение указывает на то, что данный кристалл является параллельным сростком пластинчатых субиндивидов. Интересно, что такую штриховку растворения иногда несут и грани ромбической призмы {011}, вообще-то имеющие тенденцию к развитию вертикальной штриховки растворения. Вследствие

этого крупные горизонтальные штрихи на гранях ромбической призмы всегда оказываются покрытыми тонкой вертикальной штриховкой второго порядка.

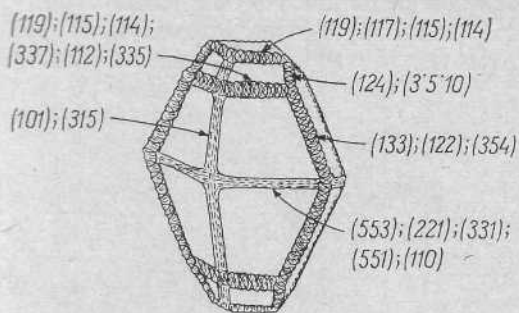


Рис. 37. Прероззионные грани на растворяющемся кристалле серы.

Развитие фигур травления приводит к формированию и многих других скульптур растворения (линейных, струйчатых, островных, неправильных и т. д.), в основе которых всегда лежат элементарные ямки травления.

Притупление ребер растворяющихся кристаллов. Одновременно с образованием фигур травления на гранях растворяющегося кристалла происходит притупление его ребер и вершин новыми узкими прероззионными гранками растворения.

Прероззионные грани не являются настоящими гранями в том смысле, какой вкладывается в этот термин. Они имеют не гладкую поверхность, а сильно изъеден-

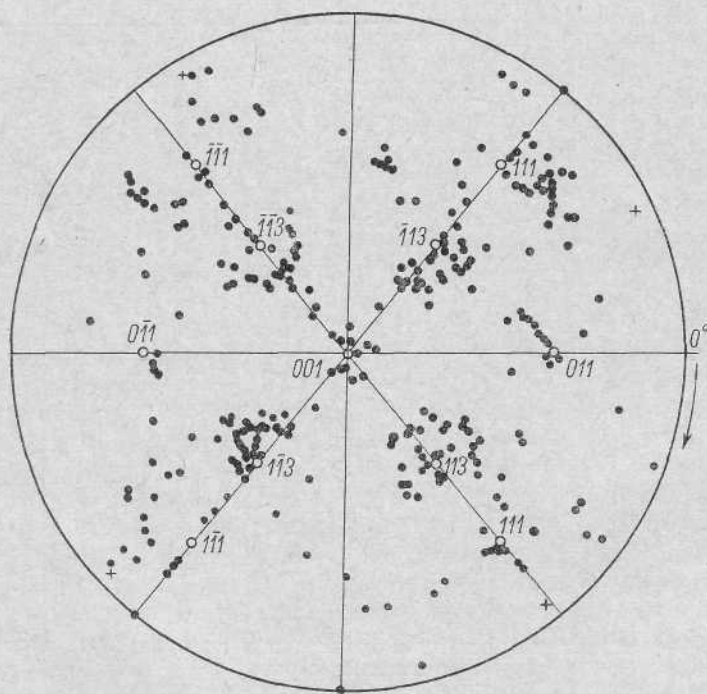


Рис. 38. Гномостереографическая проекция форм природного растворения серы (светлые кружки — обычные грани, черные кружки — формы растворения). Показан суммарный результат гониометрического измерения 100 кристаллов серы.

ную, овражистую и состоят из множества неправильной формы относительно гладких площадочек с рациональными символами нескольких простых форм; наиболее часто встречающиеся из них приведены на рис. 37. Вообще же при гониометрическом изучении протравленных кристаллов

Компликация символов для кристаллов серы

Исходные символы ребер	Производные символы граней		
	первое притупление	второе притупление	третье притупление
(001): (113)	(114)	(115), (227)	(116) (229), (3'3'11), (3'3'10)
(113): (114)	(112)	(337), (335)	(225), (5'5'11), (559), (223)
(113): (011)	(124)	(337), (135)	(3'4'10) (3'5'11), (259), (146)
(111): (011)	(122)	(233), (133)	(344), (355), (255), (144)
(001): (011)	(012)	(013), (023)	(014), (025), (035), (034)

Примечание. Полужирным шрифтом выделены грани, реализованные на изученных кристаллах.

удалось зафиксировать более 120 простых форм с рациональными символами (рис. 38), большинство которых являются новыми, впервые обнаруженными на кристаллах серы. Но только около 30 форм повторяются более или менее часто и встречаются на большинстве протравленных кристаллов.

Большинство прерозизионных граней относится к complicationным, их символы легко выводятся с помощью закона сложения индексов.

Рассмотрим появление complicationных граней на основных ребрах кристалла серы. В табл. 14 приведены символы граней, появление которых следует ожидать в процессе притупления первого, второго и третьего порядков. Можно заметить, что в процессе притупления всех ребер реализуются грани до второго притупления включительно, а на некоторых ребрах развиваются грани третьего и более высоких порядков. Замечено, что частота встречаемости граней более высоких порядков притупления меньше, чем низких. Эти особенности вполне объяснимы двумя федоровскими законами развития простых форм: законом неравнозначности шансов появления разных форм одного и того же периода и законом снижения шансов появления форм с повышением периода (Федоров, 1901).

Кроме форм с complicationными индексами, на протравленных кристаллах серы выявлено множество притупляющих ребра гранок, символы которых не выводятся complicationей, но положение нормали их близко к середине между нормалью обычных форм роста или первоначальных граней растворения. Это так называемые срединные грани И. И. Шафрановского (1961), появление которых объясняется той же причиной, что и появление complicationных граней, т. е. наиболее выгодным заложением новой грани по ребру под равными углами к исходным.

На гномостереографических проекциях прерозизионные грани располагаются на отрезках дуг больших кругов, заключенных между исходными формами, и в процессе развития растворения и усложнения порядка появления форм соединяют последние сплошной линией четковидно сочленяющихся точек, отражающей кривую поверхность растворения (рис. 39). Тот факт, что образование прерозизионных граней происходит в поясах основных форм, отражается и на их координатах. Гистограммы распределения граней растворения по сферическим координатам имеют резкие максимумы в областях координат главных форм роста {001}, {111}, {113}, {011}. Особенно интенсивно прерозизионные грани развиваются в вертикальном поясе (001)—(113)—(111).

Морфологически переход к прерозированным граням высших порядков выражается в расширении корродированной прибрежной полосы, наполнении ее все дальше и дальше на поверхность грани. Одновременно уменьшается глубина эрозионных шрамов. В общем изъеденная поверхность стремится приблизиться к более или менее ровной кривой поверхности, правильно сопрягающейся с оставшимися плоскими островками некорродированных граней.

Конечная форма природного растворения серы. Исследование эволюции форм природного травления на кристал-

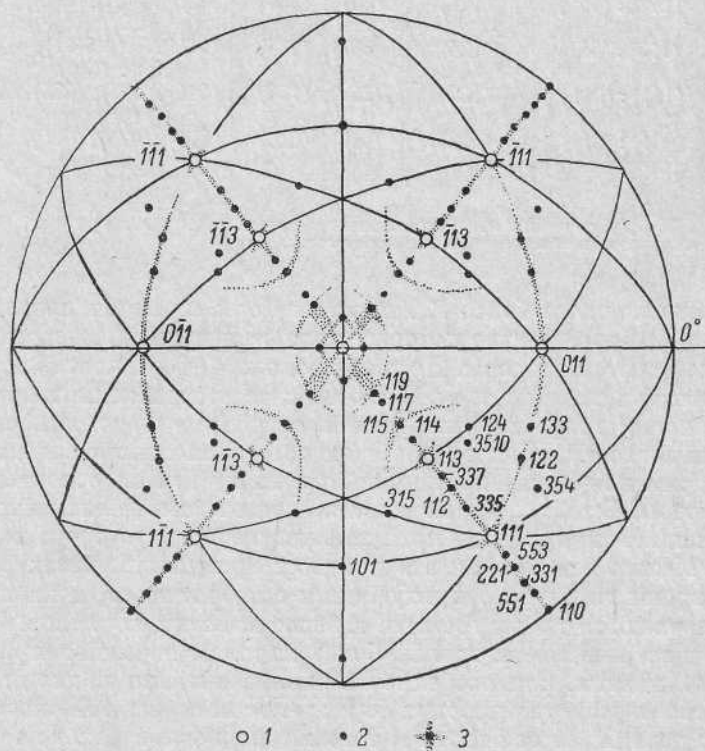


Рис. 39. Гномостереографическая проекция наиболее часто встречающихся форм растворения серы со световой картиной сигналов.

1 — обычные грани; 2 — формы растворения; 3 — световые фигуры.

лах серы позволяет подойти к построению гипотетической конечной формы растворения. В этом наряду с фиксацией и измерением всех простых форм, появляющихся при травлении, большую помощь оказывает тщательное изучение световых фигур вокруг рефлексов граней на различных стадиях растворения.

Световые сигналы граней пинакоида $\{001\}$ в начальной стадии растворения имеют вид размазанного креста с координатой ρ их концов не более $1-2^\circ$. Направление ветвей креста совпадает с диаметрами основного круга, соответствующими зоне $\{001\}-\{113\}-\{111\}$ (рис. 40, а). В дальнейшем ветви этого креста удлиняются, одновременно утолщаясь, и соединяются с сигналом вновь появившейся в результате растворения прерозированной формы $\{119\}$. Одновременно появляется еще один крест с центром в середине рефлекса грани $\{001\}$, короткие ветви ($\rho=1-3^\circ$) которого направлены по диаметрам основного круга, соответствующим зоне

{001}—{011} (рис. 40, б). Ветви этого креста также удлиняются, пока концы не достигнут положения, отвечающего формам растворения с символами, близкими к $\{0 \cdot 1 \cdot 25\}$ и $\{1 \cdot 0 \cdot 17\}$. Кроме световых крестов, протравленные грани {001} отражают два световых кольца (рис. 40, в, г): внутреннее, соединяющее сигналы $\{0 \cdot 1 \cdot 25\}$ и $\{1 \cdot 0 \cdot 17\}$, и внешнее, соединяющее сигналы {119}.

Общая световая картина граней пинакоида {001} приведена на рис. 39. Она отражает отрицательную кривую поверхность, близкую к половине эллипсоида вращения с осью вращения *a* или *b*. Таким образом, в процессе

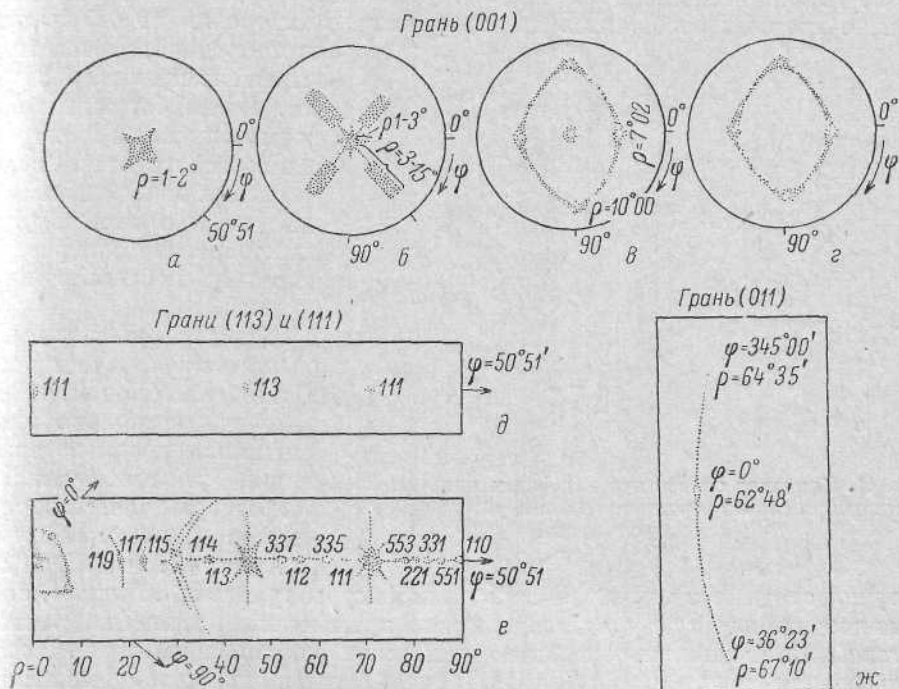


Рис. 40. Световые картины для граней {001}, {111}, {113} и {011} кристаллов серы со следами природного травления.

прогрессирующего растворения на гранях пинакоида стремится развиться кривогранная отрицательная эллипсоидальная форма.

Световая картина граней форм {113} и {111} иная. На травленных кристаллах эти грани отражаются в виде широких облачных пятен с более или менее яркими точками в центре и своеобразными световыми «усами». Наиболее яркие «усы» совпадают на гномостереографической проекции с дугами больших кругов поясов {001}—{113}—{111}, {011}—{111}—{100} и {011}—{113}—{111}. В дальнейшем «усы» превращаются в сплошные световые дуги, соединяющие сигналы главных форм этих поясов с «бусинками» ярких точек на них, отражающих положение прерозонных граней (рис. 39; 40, д, е). От сигналов прерозонных граней {115} отходят «усы» в виде гипербол, направленных концами к сигналам форм {315} и {124}, лежащих в поясе {011}—{113}—{111}. Следовательно, диграммы {113} и {111} имеют тенденцию к превращению в сложную кривогранную фигуру с эллиптическим вертикальным и горизонтальным сечениями.

Сигналы граней ромбической призмы {011} сопровождаются световыми «усами», положение которых совпадает с дугой большого круга зоны

{011}—{111}—{100}. На «усах» лежат сигналы прерозизионных форм {113}, {122} и др. (рис. 39; 40, ж). Поверхность граней призмы искривляется и правильно сопрягается с искривленной поверхностью граней дипирамиды {111} и пинакоида {001}.

Таким образом, растворяющийся кристалл серы стремится к конечной форме, изображенной на рис. 41. Подобные кристаллы с округлыми неровными гранями и углублениями вдоль третьей оси были встречены нами на Шорсуйском месторождении.

Формы искусственного травления. В проведенных В. Ф. Алявдиным экспериментах искусственного травления кристаллов серы, о которых сообщалось выше, картина растворения не отличалась

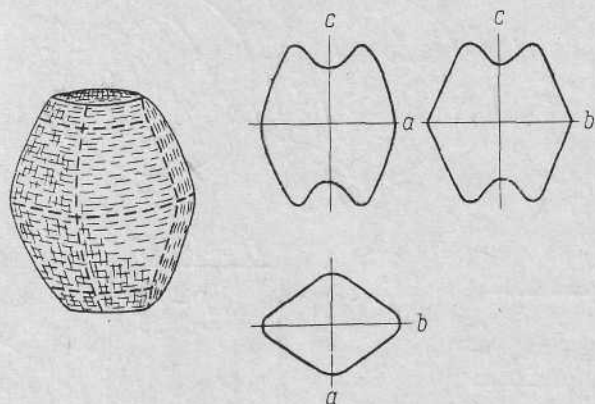


Рис. 41. Конечная гипотетическая форма природного растворения серы и вертикальный и горизонтальный разрезы через нее.

от природной, но она была выражена значительно слабее. Более богатый набор форм получился при травлении искусственно испарянных граней кристаллов, но и в этом случае разнообразие форм растворения не достигало природного.

Следует отметить, что рядом авторов, например Ю. Новаком (Novak, 1930), получена несколько иная картина природного травления, указывающая на ромботетраэдрическую симметрию серы. В то же время Г. Аминов (Aminoff, 1927)

получил сходные с наблюдаемыми нами фигуры травления. Видимо, причина неодинаковых результатов кроется в применении различных растворителей: Г. Аминов производил термическое растворение, а Ю. Новак пользовался смесью $(C_2H_5)_2O$ и CS_2 с очень большой поверхностной активностью, симметрия которой накладывалась на симметрию кристалла и понижала ее.

К вопросу о симметрии ромбической серы. В главе IV мы отмечали, что для решения все еще дискутируемого вопроса о симметрии серы многие авторы привлекают данные по формам природного и искусственного травления ее кристаллов. Описанная нами картина растворения указывает на ромбодипирамидальный вид симметрии, хотя на отдельных кристаллах можно заметить некоторую склонность к тетраэдрической симметрии. Это же отражает и симметричное расположение сигналов прерозизионных граней около сигналов граней (113), $(\bar{1}\bar{1}3)$, (111), $(\bar{1}\bar{1}1)$ и асимметричное — около (113), (113), (111), $(\bar{1}\bar{1}1)$ на сводной гномостереографической проекции форм растворения (рис. 38). Однако следует заметить, что подобные отклонения фиксируются в основном на кристаллах битуминозной серы. Кроме того, постоянно отмечается неравномерность развития форм растворения на разных гранях одной и той же простой формы, связанная с неравномерностью подтока растворяющего агента.

При анализе материалов искусственного травления можно заметить, что во всех случаях, когда экспериментаторы пользовались слабыми растворителями или применяли термическое травление (возгонку), они получали формы растворения, однозначно указывающие на ромбодипирамидальный вид симметрии. Когда же использовались сильные поверх-

ностно-активные растворители, симметрия фигур травления понижалась до ромботетраэдрической. Впрочем, на этот факт указывал еще и Ю. Новак (Novak, 1930).

Вероятно, здесь, так же как и в вопросе о форме кристаллов (гл. V), мы сталкиваемся с явлением гипоморфии (Kleber, 1956). Фигуры травления отражают не истинную ромбодиширамидальную симметрию серы, которая установлена рентгеноструктурным анализом, а пониженную наложением симметрии растворителя или симметрии активных примесей. Поэтому правильно большинство кристаллографов в последнее время рекомендуют осторожно пользоваться формами растворения для решения вопроса о симметрии кристаллов (см., например, Бакли, 1954; Кузнецов, 1954).

Г л а в а VI

МОРФОЛОГИЯ И ОНТОГЕНИЯ АГРЕГАТОВ САМОРОДНОЙ СЕРЫ

В данной главе мы попытаемся очень кратко рассмотреть вопрос о строении, морфологии и генезисе мономинеральных агрегатов серы, так как текстуру и структуру полиминеральных руд можно понять, лишь имея ясное представление о ее составляющих — агрегатах минеральных индивидов. Это основа для любой текстурно-структурной классификации руд.

АГРЕГАТЫ СЕРЫ

В соответствии с представлениями Д. П. Григорьева (1961), Ю. М. Дымкова (1963, 1966) и М. Д. Кашигонова (1963) под агрегатом мы понимаем определенные по составу и структуре скопления индивидов, взаимоотношения между которыми в процессе роста, определяющие строение агрегата, определяются особенностями взаимного расположения центров зарождения индивидов.

Строение и онтогению мономинеральных агрегатов серы оказывается наиболее удобным рассматривать по систематике В. А. Мокиевского (1963), учитывающего одноактное зарождение центров кристаллизации в точке, на линии и на поверхности, их первичную ориентировку и дальнейшую судьбу.

Агрегаты с центром зарождения в точке для самородной серы мало характерны. С некоторым приближением к ним можно отнести очень редкие сферолиты волокнистой серы, обнаруженные в верхних горизонтах Гаурдакского месторождения. Центрами их зарождения являются близкие к сферическим скопления зародышей на стенках полостей и головки кристаллов серы ранних генераций, выступающие на стенках. Следовательно, сферолиты серы являются сферолитами второго типа по Д. П. Григорьеву (1961). Радиус сферолитов достигает 12 см, но обычно колеблется от 1 до 2—3 см. В процессе группового роста сферолитов стенки минерализационных полостей покрываются сферолитовыми корками серы радиальнолучистого строения с четкими зонами геометрического отбора. Причина необычного волокнистого строения субиндивидов серы в сферолитах остается неясной; можно лишь предположить, что рост их происходил из газовой (SO_2) фазы, выделяющейся при сложном

взаимоотношении окислительно-восстановительных процессов в зоне, переходной к окислительной (зона вторичного обогащения).

Агрегаты с центрами зарождения на линии также сравнительно редки. К ним можно отнести четковидные гирлянды кристаллов, зародившихся на тончайших кальцитовых нитях, чаще всего ориентированных вертикально. Между собой кристаллы ориентированы не параллельно. Такие агрегаты особенно характерны для небольших минерализационных полостей в лежащем боку залежки «к» Шорсуйского месторождения. Их строение и образование иллюстрирует рис. 42, а. Длина цепочек не превышает 7—10 см, диаметр зависит от величины составляющих цепочку кристаллов и варьирует от 1—2 мм до 1 см.

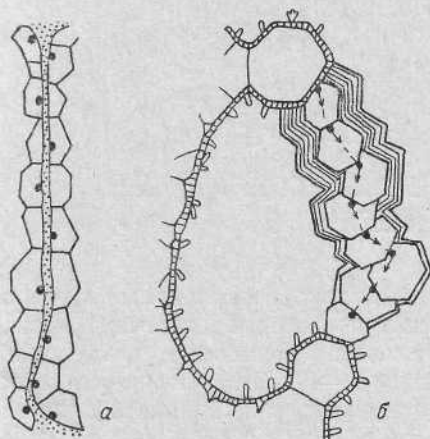


Рис. 42. Схема строения и образования четковидных цепочек кристаллов с центрами зарождения на линии.

а — одноактное зарождение кристаллов;
б — линейнопоследовательное зарождение кристаллов.

На этом же месторождении встречаются гирлянды кристаллов, в разрезе которых отсутствует линейный субстрат. Как показывает изучение поверхностей соприкосновения отдельных индивидов в них, линейное образование индивидов было не одноактным, а линейнопоследовательным (рис. 42, б). Агрегаты этого типа занимают промежуточное положение между агрегатами с центрами зарождения в точке и на линии. Характерным отличием их от гирлянд первого типа является закономерное уменьшение величины субиндивидов в направлении последовательности возникновения центров.

Агрегаты с центрами зарождения на прямой или кривой поверхности (субстрате) составляют основной тип агрегатов самородной серы. Их строение определяется формой поверхности субстрата, количеством и

взаимным расположением зародышей, длительностью процесса кристаллизации и повторностью актов зарождения.

Наиболее простой формой агрегатов этого типа являются группы одиночных кристаллов на стенках полостей. Между ними нет поверхностей соприкосновения и каждый из них развивается индивидуально. Эта форма включает также скопления очень мелких одиночных кристаллов, находящихся в начальных стадиях роста, в рудничной практике известных под названием «присыпок», «примазок», «налетов» серы.

С увеличением числа растущих на поверхности стенок кристаллов или увеличении их размера они соприкасаются друг с другом и начинают расти совместно. С момента соприкосновения поверхностей индивидов вступают в силу законы геометрического отбора между ними и индивидуальный рост индивидов переходит в друзовый, особенности которого детально рассмотрены Д. П. Григорьевым (1947, 1954, 1961 и др.). Прекрасные друзы кристаллов серы, нередко очень крупных и совершенных, широко представленные на всех серных месторождениях, инкрустируют стенки минерализационных полостей самой разнообразной формы и размеров. Сложное друзовое строение имеют мелко-, средне- и крупнозернистые кристаллические корки серы (рис. 43) и сплошные зернистые заполнения серных гнезд, пропластков, прожилок. Интересны очень своеобразные сталактитоподобные друзы серы, рост которых определяется

зарождением центров кристаллизации на цилиндрической поверхности кальцитовых сталактитов (рис. 44). Они обычно многослойные, сложены друзами серы двух и более генераций, разделенных несколькими генерациями кальцита. Подобные «сталактиты», срастаясь со «сталагмитами», образуют сплошные, очень эффектные колонны, соединяющие кровлю и подошву полостей.

Зернистые агрегаты в ряде минерализационных полостей, особенно в полостях приоткрытых сбросовых трещин, имеют не друзовое, а вторичнозернистое строение, связанное с тектоническим дроблением первичных друз серы. Сера в таких агрегатах имеет свойство отслаиваться по плоскостям, параллельным стенкам трещин.

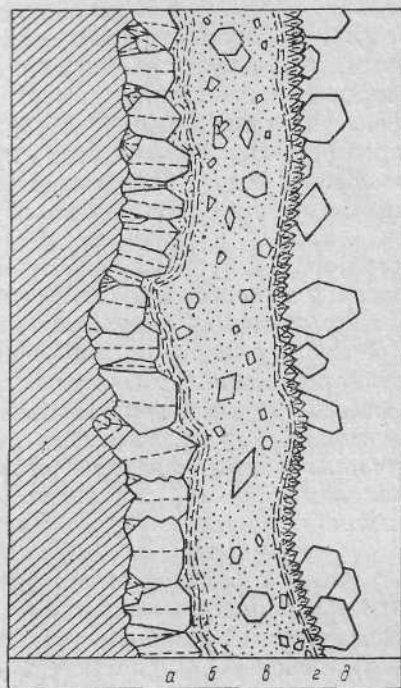


Рис. 43. Друзовое строение инкрустационных корок на стенках минерализационных полостей Шорсуйского месторождения.

а — друза кристаллов серы ранней генерации; б — кальцит натечный; в — кальцит мелкозернистый; г — щетка кристаллов кальцита; д — друза кристаллов серы поздней генерации.

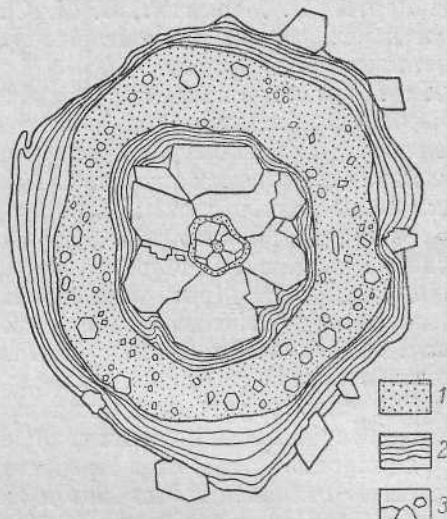


Рис. 44. Разрез сталактитоподобной друзы серы. Шорсуйское месторождение.

1 — кальцит мелкозернистый; 2 — кальцит натечный; 3 — кристаллы серы.

На строение друз, как и на форму отдельных слагающих их кристаллов, довольно резкий отпечаток накладывает симметрия минералообразующей среды. Так, под влиянием гравитационного оседания частиц формируются различного рода гроздеподобные друзы, натечные корки, типичные трубчатые сталактиты. Подобные агрегаты довольно широко представлены на всех месторождениях. В их образовании поверхностное зарождение центров кристаллизации сочетается с последующим пространственным, следовательно, они являются агрегатами переходного типа. Флотационный восходящий поток минералообразующих частиц обуславливает зарождение центров роста кристаллов серы в минерализационной пене на поверхности раствора и формирование горизонтальных перегородок и горизонтальных поясов («заберегов») с друзовым строением (Юшкин, 1960). Агрегаты — минералогические отвесы и агрегаты — уровни могут оказаться весьма полезными для решения ряда минералогенетических

задач, в частности для выяснения времени формирования месторождений. Результаты их более детального исследования изложены в ряде наших статей (Юшкин, 1960, 1963а, 1966б).

К ВОПРОСУ О ПРИРОДЕ СКРЫТОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СЕРЫ

Почти на всех серных месторождениях наблюдается присутствие скрытокристаллической серы, которая на ряде месторождений Предкарпатья даже превалирует над явнокристаллической.

Скрытокристаллическая сера представляет собою плотную однородную массу желтого, желтовато-зеленого, коричневатого-желтого, серовато-желтого или даже черного цвета с восковым, чуть матовым блеском и неровным изломом. Сложена она мельчайшими кристаллическими зернами размером не более 0.005 мм, очень плотно прилегающими друг к другу. Электронография дезинтегрированной скрытокристаллической серы, проведенная Б. В. Мерличем, С. М. Спитковской и Н. М. Даценко (1962), показывает, что ее элементарные зерна имеют довольно правильную кристаллическую форму.

На среднеазиатских месторождениях (Шорсу, Гаурдак, Чангырташ) скрытокристаллическая сера чаще всего нацело выполняет полости тектонических трещин, образуя прожилки мощностью до 10—15 см, либо слагает корки на стенках пустот. В Предкарпатья ее выделения морфологически более разнообразны: наряду с секущими прожилками часто встречаются тонкие вкрапленники, сгустки, шарообразные и лепестковидные стяжения, стяжения неправильной дендритовой формы, короткие линзочки и пропластки (рис. 45). Во всех случаях характерно наличие резких границ между стяжениями или вкрапленниками скрытокристаллической серы и вмещающим пелитоморфным известняком, а также отсутствие остаточных полостей в стяжениях.

Если скрытокристаллическая сера среднеазиатских месторождений является серой более поздних генераций по сравнению с кристаллической либо синхронной с ней, то в Предкарпатья имеются неоспоримые признаки ее раннего отложения (Соколов и Зайцева, 1958; Сребродольский, 1962; Мерлич, Спитковская и Даценко, 1962). Этот факт используется как основной и наиболее трудно оспаривый при объяснении генезиса предкарпатских месторождений с позиций сингенеза (Иванов, 1964, Мерлич и Даценко, 1964). Сторонники сингенетического со вмещающими породами образования серы считают стяжения скрытокристаллической серы конкреционными, сформировавшимися в литофицируемом осадке в процессе диагенеза, а кристаллическую серу вторичной, образовавшейся в результате перекристаллизации скрытокристаллической. Таким образом, вопрос о генезисе скоплений скрытокристаллической серы имеет принципиальное значение.

Мономинеральность скоплений, резкие контакты, отсутствие остаточной концентрации нерастворимого остатка в контактовых каймах как будто подтверждают их конкреционную природу (Мерлич и Даценко, 1964). С другой стороны, разнообразие форм скоплений, в том числе и дендритовидных, наличие удлиненных форм, секущих слоистость, и наличие секущих прожилков делают их более близкими к телам выполнения. Эпигенетическое образование скоплений скрытокристаллической серы может быть подтверждено и еще некоторыми фактами. Так, бугорчатость, сферичность стяжений никогда не отражается на их внутреннем бесструктурном строении (Мерлич и Даценко, 1964). Отдельные стяжения почти постоянно соединяются между собой тонкими перемычками или непосредственно соприкасаются (Трухачева, 1960; Сребродольский, 1962). Четкий контроль стяжений слоистостью отсутствует и скрытокристалли-

ческая сера встречается во всех типах руд, начиная от известковистых и кончая глинистыми и гипсовыми. Трудно предположить на таком длительном отрезке времени, отмеченном довольно резкими изменениями условий осадконакопления, выдержанность не только факторов серо-

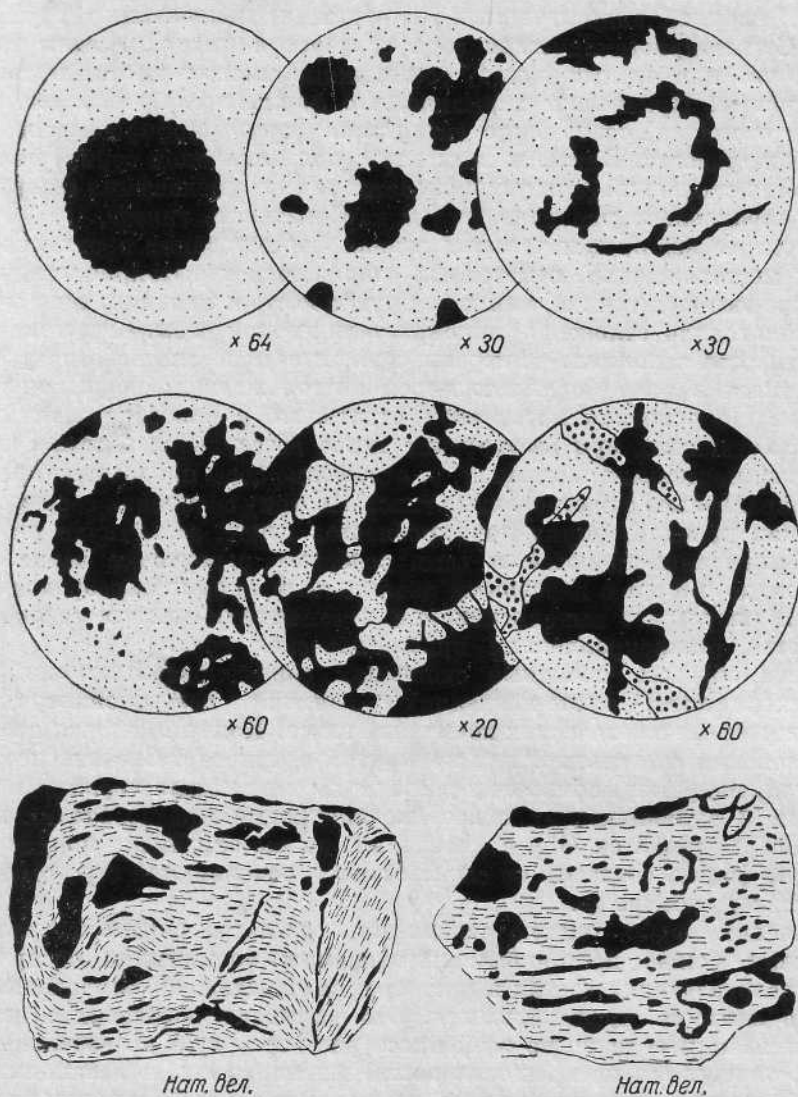


Рис. 45. Скопления скрытокристаллической серы в Роздольском месторождении (из материалов А. С. Соколова и Б. И. Сребродольского).

накопления, но также и факторов конкрецииобразования. Агрегатами выполнения считают скопления скрытокристаллической серы также А. С. Соколов и М. Н. Зайцева (1958), М. С. Сахарова и А. Г. Трухачева (1959), проводившие их специальное исследование.

Некоторый свет на рассматриваемый вопрос проливают наблюдения над особенностями распределения скрытокристаллической серы в гипсах подстилающего серные руды гипсо-ангидритового горизонта. Гипсы имеют неравномернoзернистую структуру, причем среди в общем-то мелкозер-

нистой массы бросаются в глаза порфиридные мономинеральные гипсовые вкрапленники размером от миллиметров до нескольких сантиметров, придающие гипсам на некоторых участках как бы очковую структуру. Промежутки между зернами и порфиридными выделениями гипса заполнены пылевидными частицами глинистого вещества, кальцита, глауконита, кварца, аллотигенными и рудными минералами (Трухачева, 1960). Скрытокристаллическая сера образует в них скопления той же формы, что и в серных рудах, соединенные многочисленными тонкими перемычками. Привлекает внимание, что форма скоплений серы, в том числе и овоидная, совершенно аналогична форме порфиробластов гипса на данном участке. Ближе к контакту с промышленной серной залежью количество скоплений серы увеличивается за счет уменьшения содержания гипса, параллельно увеличивается и карбонатность гипсов.

Вероятнее всего, на начальных этапах формирования предкарпатских серных месторождений, отмеченных отложением скрытокристаллической серы, процесс шел так же, как и на других месторождениях, где в эти стадии происходило отложение явнокристаллической серы. Скрытокристаллическая сера заполняла минерализационные полости любого генезиса, оказавшиеся в зоне формирующегося месторождения: поры, трещины, каверны. Но основная масса серы отлагалась в новообразованных полостях, возникших при растворении гипса обессульфаченными сульфатредукцией подземными водами, т. е. отложение серы происходило практически параллельно с растворением гипса. Поэтому скопления серы и сохраняют, как правило, форму порфиробластов гипса, заимствуют из гипса состав минералов-примесей и сами содержат реликтовые зерна гипса размером до 0.6 мм с неровными изъеденными краями (Сребродольский, 1962). В результате выполнения пор и замещения мелких зерен гипса образуется тонковкрапленная кристаллическая сера.

Таким образом, овоидные скопления скрытокристаллической серы в предкарпатских месторождениях являются псевдоконкрециями — «слешками» с сингенетических конкреций гипса. Конечно, нельзя отрицать существования сингенетических конкреций в природе. Сингенетическими являются, например, конкреции в осадках современных сероотлагающих водоемов в вулканических областях, конкреции красноводских месторождений и района оз. Эйр в Австралии, но все они имеют вполне определенную форму, согласны со слоистостью и подчиняются строгому литологическому контролю.

Объяснить очень тонкую зернистость агрегатов скрытокристаллической серы можно постоянным интенсивным повышением содержания минералообразующих частиц в растворе, значительно превышающим возможную скорость кристаллизации. Это вызывало образование центров кристаллизации если не во всей массе раствора, то в значительном его объеме, определяло прекращение роста индивидов еще в начальных стадиях. Возможно, что немалая роль принадлежит и стабилизации дисперсности частиц органическими поверхностно-активными стабилизаторами, так как содержание примеси битума в скрытокристаллической сере значительно выше, чем в других ее разновидностях (0.012—0.015% по сравнению с 0.002—0.004% по Мерличу и др., 1962). Дисперсионная среда просто выжималась из полостей в результате непрерывно прогрессирующего повышения содержания дисперсной фазы.

ПЕРЕКРИСТАЛЛИЗАЦИЯ СЕРЫ

На экзогенных серных месторождениях мы сталкиваемся с одним видом перекристаллизации агрегатов серы — перекристаллизацией с укрупнением индивидов (Григорьев, 1956, 1961). В результате ее скрыто- и мелко-

кристаллические агрегаты преобразуются в крупнокристаллические. Нельзя, однако, объяснить перекристаллизацией генезис всех крупнокристаллических руд, несомненно большая часть которых имеет первичную кристаллизационную природу.

Наиболее четкие явления перекристаллизации наблюдаются в агрегатах скрытокристаллической серы, особенно на предкарпатских серных месторождениях. Как показали исследования Б. И. Сребродольского (1962), во многих скоплениях скрытокристаллической серы центральная часть сложена отдельными явнокристаллическими зернами размером до 0.3 мм, а к периферии эта кристаллически-зернистая сера постепенно переходит в скрытокристаллическую с величиной зерен менее 0.01 мм. Под микроскопом центральная часть скопления хорошо реагирует на поляризационный свет, а периферийная остается черной, непрозрачной. В то же время А. С. Соколов (1958а, 1958б) и А. Г. Трухачева (1960) наблюдали и обратную картину — скрытокристаллические ядра с явнокристаллической оторочкой, но процесс перекристаллизации обычно развивается от центра скопления к периферии.

Часто перекристаллизация захватывает все скопление скрытокристаллической серы, превращая его в явнокристаллический агрегат, а иногда удается наблюдать целую систему соединяющихся тонкими прожилками скоплений, подчас очень причудливой формы, перекристаллизованную в монокристалл. Процессам перекристаллизации скрытокристаллической серы обязаны своим происхождением, например, кристаллически-зернистые агрегаты серы, предшествующие кристаллическим друзам и натечным агрегатам кальцита (Мерлич и др., 1962), а также зерна рассеянной кристаллической серы.

Перекристаллизация скрытокристаллической серы сопровождается нередко перекристаллизацией пелитоморфного вмещающего известняка во вторичный кристаллический кальцит (Соколов, 1958а, 1958б), который необходимо отличать от кристаллического и натечного кальцита поздних генераций.

Мелкозернистая сера, рассеянная по порам вмещающих известняков и мергелей, на участках более высоких концентраций может подвергаться собирательной перекристаллизации с укрупнением индивидов. Нам приходилось наблюдать подобные явления в рудах Шорсуйского месторождения. Мелкозернистая сера в пропитанных ею породах как бы стягивается к множеству центров перекристаллизации (которыми, вероятно, служат более крупные зерна), образуя монокристалльные выделения округлой, реже сложной дендритовидной формы. Вокруг последних образуются поля, свободные от серы. Перекристаллизация вмещающего серу известняка при этом либо вообще не происходит, либо выражена слабо. Этот тип перекристаллизации отличается от типичной перекристаллизации с укрупнением агрегатов только тем, что рост крупных зерен происходит не за счет соседних мелких, контактирующих с крупными, а за счет рассеянных в полиминеральном агрегате и отстоящих иногда довольно далеко друг от друга (несколько десятков диаметров зерен). В случае больших перемещений вещества собирательная перекристаллизация принимает характер переотложения серы.

Интересным случаем перекристаллизации является перекристаллизация по трещинкам, развивающимся в сплошных агрегатах скрытокристаллической серы, чаще в мощных (до 10—15 см) прожилках, выполняющих полости тектонических трещин. Она наблюдалась нами на Шорсуйском и Гаурдакском месторождениях в Средней Азии. Волосные трещинки возникают в скрытокристаллической сере, видимо, в результате подвижности стенок выполняемых ею тектонических полостей. Их густота постепенно снижается от стенок к центральной части прожилка, где сера

нередко остается монолитной. Сеть трещинок очень сложная: от основных трещин отходят оперяющие трещинки второго, третьего и более высоких порядков, которые соединяются и пересекаются друг с другом. Сразу же после заложения трещин вдоль них начинается перекристаллизация скрытокристаллической серы в кристаллически-зернистую. Фронт перекристаллизации постепенно передвигается от центра трещины в обе стороны, увеличивая мощность перекристаллизованной зонки. Новообразованные в результате перекристаллизации агрегаты кристаллически-зернистой серы образуют в скрытокристаллической сложные дендритовые прорастания (рис. 46, см. в конце книги).

В тылу фронта перекристаллизации иногда развиваются друзы перекристаллизации с кристаллами, головки которых обращены в щелевидную симметричную полость, образующуюся в центральной части зоны перекристаллизации. Такие друзы нам удалось наблюдать на образцах из Гаурдакского месторождения.

Перекристаллизованная по трещинкам сера отличается от первичной скрытокристаллической не только величиной индивидов, но и окраской. Если цвет скрытокристаллической серы светло-желтый, даже беловато-желтый, то окраска кристаллически-зернистой серы темно-коричневая, почти черная, вызванная обильной примесью тонкодисперсных битумов.

Механизм перекристаллизации серы выяснен далеко не полностью. Во всяком случае мы не можем определенно сказать, каким образом происходит перераспределение серы, не растворимой в воде, т. е. упорядочение структуры случайно ориентированных зерен в единую монокристалльную.

Когда в результате перекристаллизации из чистой, лишенной примесей, серы образуются предельно насыщенные битумами зерна или кристаллы (как это имеет место в описанном выше случае), можно с уверенностью предположить, что основным фактором перекристаллизации была жидкая нефть. Она проникала по волосяным трещинкам внутрь мономинеральных скоплений скрытокристаллической серы и, растворяя мельчайшие частички ее и пересыщаясь серой, стимулировала преобладающий рост более крупных.

П. М. Мурзаев (1937), учитывая, что сера очень чувствительна к изменениям температуры и давления, привлекает к объяснению явлений перекристаллизации эти факторы. Он считает, что уже на глубине 50 м термодинамические условия могут наложить существенный отпечаток на структуру агрегатов серы. Поскольку термические условия существующих в настоящее время серных месторождений мало изменились с момента их образования, более существенным фактором перекристаллизации нам представляется изменение давления. Оно может быть обусловлено как внешними причинами тектонического и гравитационного порядка (тектонические подвижки, уплотнение руд, сокращение минерализационных полостей, оседание их кровли и т. п.), так и внутренними (перекристаллизация окружающих агрегаты серы зерен других минералов, обычно кальцита).

Накапливаемая зернами серы при их сжатии или деформации энергия при первой возможности стремится рассеяться, а первичные агрегаты — перейти в новые, более крупнокристаллические, с минимальным содержанием энергии. В скрытокристаллическом агрегате возникают так называемые ядра перекристаллизации, которыми могут служить наименее деформированные зерна в центре скоплений серы. Вокруг этих ядер начинает развиваться перекристаллизация серы за счет «поедания» деформированных зерен и роста более крупных кристаллов с меньшим запасом энергии (Бакли, 1954). Некоторым подтверждением сказанному служит то, что перекристаллизация скрытокристаллических стяжений действительно

чаще всего начинается в их центре и распространяется к периферии. Возможно, что пластические деформации, легко возникающие в сере, способствуют перекристаллизации ее агрегатов под давлением. Однако наблюдается немало случаев, когда перекристаллизация серы не может быть объяснена ни растворением в нефти, ни изменением температуры и давления (например, собирательная перекристаллизация рассеянной серы в Шорсу или перекристаллизация включений скрытокристаллической серы от периферии к центру). В этих случаях приходится искать причину перекристаллизации в участии каких-либо других гипотетических растворов, например, полисульфидов, сульфогидратов, многосернистых водородов и др. Этим же объясняется и переотложение серы.

Г л а в а VII

КАРБОНАТЫ СЕРНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Карбонаты составляют весьма существенную часть парагенезиса экзогенных месторождений самородной серы, слагаая на различных месторождениях от 20 до 40% всего объема эпигенетической минерализации. Среди них ведущее место принадлежит кальциту.

КАЛЬЦИТ — $\text{Ca}[\text{CO}_3]$

Кальцит является основным минералом парагенного сере комплекса и широко развит на всех серных месторождениях. Исключение составляют лишь месторождения Трускавца в Дрогобычской обл. (На Липках и Померки) и Чангырташское месторождение в Фергане, в которых кальцит довольно редок, а основная масса карбонатов представлена арагонитом.

Химический состав и физические свойства. Химический состав кальцитов серных месторождений (табл. 15) лишь незначительно отличается от теоретического. В качестве примесей в них присутствуют MgO (0.37—0.75%), BaO (не более 0.07%), SrO (0.14—0.92%) и MnO (0.37—0.77%). Все элементы, образующие перечисленные окислы, входят в решетку кальцита изоморфно, замещая ионы кальция. Присутствие в кальците полуторных окислов (0.06—0.20%) и SiO_2 (0.08—0.20%), видимо, связано с наличием в кристаллах посторонней механической примеси. Спектральными анализами обнаружены следующие элементы-микропримеси: медь, никель, олово, серебро, титан, ванадий, цирконий, фосфор, дающие незначительные концентрации, не превышающие сотых долей процента.

Кальциты месторождений Шорсу (Средняя Азия) и Оцици (польское Предкарпатье) довольно близки по химическому составу и отличаются лишь незначительной разницей в содержании MgO . Для кальцитов же Роздола (советское Предкарпатье) характерно значительно более высокое содержание SrO (в 4—7 раз) и наличие таких микропримесей, как серебро, олово, никель, ванадий, цирконий, фосфор, которые в шорсуйских кальцитах отсутствуют. В составе кальцита из серных месторождений окрестностей Трускавца содержится 0.29% FeCO_3 и 2.18% MgCO_3 (Лазаренко, 1947).

Цвет кальцитов не отличается значительным разнообразием. В Шорсу, например, все кристаллы либо бесцветные, водяно-прозрачные, либо белые, просвечивающие; лишь кальциты ромбоэдрического с формой

Химический состав кальцита и арагонита из месторождений самородной серы

Окислы	Кальцит				Арагонит		
	Шорсу	Роздол		Опици (Польша)	Шорсу		
		скаленоэдрические кристаллы, обр. 276	скаленоэдрические бесцветные кристаллы		ромбоэдрические светло- желтые кристаллы	длиннопризматиче- ские кристаллы, обр. 280	короткопризматиче- ские кристаллы, обр. 404
CaO	55.43	55.15	54.37	54.60	55.87	54.71	55.13
MgO	0.54	0.37	0.50	0.70	—	0.34	0.33
BaO	—	—	—	0.07	0.13	—	—
SrO	0.18*	0.69	0.92	0.14	1.15*	1.10*	1.08*
CO ₂	43.47	43.88	43.63	42.43	42.67	43.36	43.37
SO ₃	—	—	—	1.60	0.47	Сл.	—
FeO	—	—	—	—	—	0.06	—
Fe ₂ O ₃	—	0.04	0.04	0.10	—	—	—
Al ₂ O ₃	—	0.02	0.03	—	—	—	—
SiO ₂	—	0.08	—	0.20	—	Сл.	—
TiO ₂	—	—	—	—	—	—	—
P ₂ O ₅	—	—	—	—	—	Сл.	—
MnO	—	0.31	0.77	—	—	Нер	—
Na ₂ O	—	—	—	0.23	—	—	—
H ₂ O ⁺	—	—	—	0.10	—	—	—
Сумма	99.62	100.54	100.39	100.29	100.29	99.57	99.91
Удельный вес	2.718	2.673	2.757	—	2.948	2.933	2.926
<i>n_q</i>	—	—	—	—	1.681	1.681	1.684
<i>n_p</i>	1.486	—	—	—	1.527	1.527	1.529
<i>n_m</i>	1.658	1.658	1.662	—	—	—	—
Аналитики, лабора- тория или цитируемый автор.	И. А. Репина, Институт геоло- гии Коми фили- ала АН СССР.	По Б. И. Сребродоль- скому (1962).	По А. Мора- wiecki, T. Do- maszewska (1957).	Л. П. Павлов, Институт геоло- гии Коми фили- ала АН СССР.	Л. В. Толчен- никова, Экспеди- ция «Химгеолне- руд» Узглавгео- логии.	И. А. Репина, Институт геоло- гии Коми фили- ала АН СССР.	

* Определение SrO произведено в химико-аналитической лаборатории ГИГХС, аналитик С. А. Горбунова.

{2021} габитуса имеют иногда слегка желтоватый оттенок. Редко кристаллы кальцита окрашены в черный цвет за счет примеси дисперсных битумов. Дипирамидально-скаленоэдрические кристаллы предкарпатских месторождений также бесцветные, но ромбоэдрические почти всегда имеют светло-желтую окраску, вызванную повышенным содержанием марганца.

Удельный вес шорсуйских кальцитов 2.718, предкарпатских — 2.673—2.757 (определен пикнометрическим методом).

Показатель преломления бесцветных кристаллов не отличается от показателя преломления чистого кальцита ($n_p = 1.486 \pm 0.022$, $n_m = 1.658 \pm 0.002$), у светло-желтых он несколько повышен ($n_m = 1.662 \pm 0.002$).

Твердость измерялась нами лишь на гранях скаленоэдров {2131} шорсуйских кристаллов и на грани спайного ромбоэдра {1011}. На грани скаленоэдра твердость колеблется от 132.0 до 265.7 кГ/мм², в среднем 164.8 кГ/мм²; на грани спайного ромбоэдра — от 93.5 до 382.0 кГ/мм², в среднем 184.0 кГ/мм². Коэффициент анизотропии твердости $K = \frac{H_{\{1011\}}}{H_{\{2131\}}}$

$= 1.12$. Отметим, что по данным С. И. Лебедевой (1961), твердость кальцитов из других месторождений 120—202 кГ/мм², средняя твердость, по нашим данным, лежит в пределах этих колебаний.

М о р ф о л о г и я и н д и в и д о в. Кристалломорфология кальцита из многих серных месторождений изучалась рядом авторов.

Так, Б. И. Сребродольский (1961а, 1962) установил, что кальцит на предкарпатских месторождениях самородной серы кристаллизуется в виде ромбоэдрических и дипирамидально-скаленоэдрических кристаллов. В образовании ромбоэдрических кристаллов принимают участие грани ромбоэдра {6061} и, редко, призмы {1010} (рис. 47, а, б), дипирамидально-скаленоэдрических — формы {6 · 7 · 13 · 2}, {5 · 5 · 10 · 2}, {7071}, {7074}, {16 · 4 · 20 · 1} и {0001} (рис. 47, в, г). Размер кристаллов не превышает 5 мм вдоль тройной оси. Дипирамидально-скаленоэдрические кристаллы образуют более позднюю генерацию по сравнению с ромбоэдрическими и иногда нарастают на грани последних. Грани кристаллов часто выпуклые, несут черепитчатую скульптуру, ребра закруглены.

Такова же форма кристаллов кальцита и в привисленских серных месторождениях, входящих в польскую часть Предкарпатского сероносного района.

В серных месторождениях окрестностей Трускавца кальцит образует ромбоэдрические кристаллы, на которых присутствует форма {0445} (Лазаренко, 1947).

Кальцит Шорсуйского серного месторождения (Средняя Азия), подобно предкарпатскому, кристаллизуется также в виде ромбоэдрических {2021} (рис. 47, д) либо {11 · 0 · 11 · 1} (рис. 47, е, ж, м) с {1011}, {1012} и {2021} и скаленоэдрических кристаллов с габитусными гранями скаленоэдров {2131} и {3251}, второстепенными {1011} и {4041} (рис. 47, з—к). Грани ромбоэдрических кристаллов сравнительно гладкие и блестящие, иногда покрытые черепитчатой скульптурой. Скаленоэдры несут резкие следы растворения, грани их выпуклые, ребра и вершины сильно затуплены. Нередко кристалл в результате естественного травления приобретает конусовидную форму и его грани при наблюдении на гониометре дают единый широкий размазанный кольцевой рефлекс с координатой ρ около 77°.

Резко преобладающим типом кристаллов кальцита на месторождении Шорсу является скаленоэдрический. Размер отдельных кристалликов колеблется от 1—2 до 15 мм, изредка достигая 20—30 мм. Ромбоэдрические кристаллы с формой {2021} встречаются реже, они образуют более раннюю генерацию. Размер их не превышает 5—7 мм по ребру. Наиболее

крупными, но и наиболее редкими можно считать кристаллы, образованные ромбоэдром $\{11\ 0\ 11\ 1\}$, которые могут достигать длины в 30—50 мм. Среди них чаще всего встречаются сильно вытянутые кристаллы облика, изображенного на рис. 47, м. Эти кристаллы обычно встречаются в минерализационных полостях вместе с крупными скелетными кристаллами темно-коричневой битуминозной серы. По возрасту они наиболее поздние.

Таким образом, наиболее характерным для экзогенных месторождений самородной серы является скаленоэдрический габитус кристаллов кальцита и в меньшей мере — ромбоэдрический.

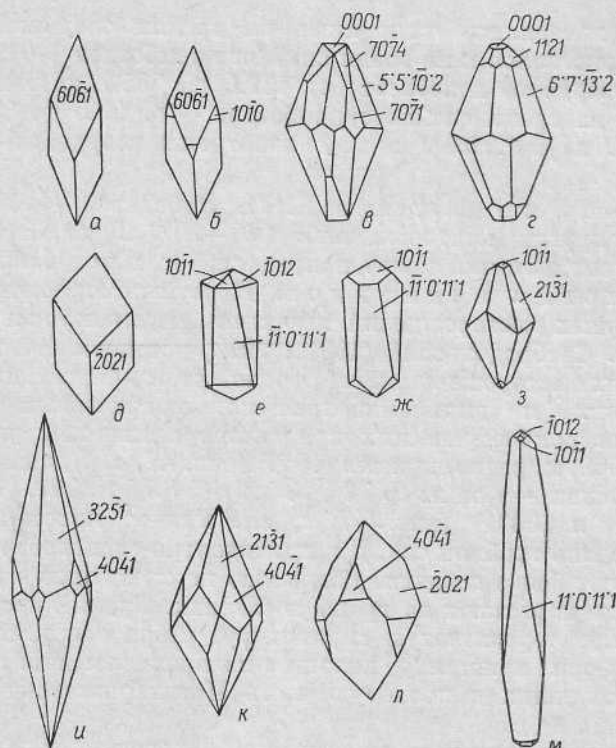


Рис. 47. Морфологические типы кристаллов кальцита серных месторождений.

а—з—кристаллы предкарпатских месторождений; д—м — кристаллы Шорсуйского месторождения.

Морфология агрегатов и их онтогения. Наиболее широким развитием на серных месторождениях пользуются зернистые агрегаты, друзы и друзовые корки, поперечношестоватые агрегаты, натечные агрегаты; на некоторых месторождениях, особенно на Шорсуйском, встречены своеобразные горизонтальные пленки и перегородки.

Зернистые агрегаты кальцита характерны для всех серных месторождений. Их по морфологогенетическим особенностям можно подразделить на два типа: беспорядочнозернистые и ориентированнозернистые.

Беспорядочнозернистые агрегаты представляют собою сплошные, реже пористые и кавернозные выполнения минерализационных полостей. Они сложены равномернозернистым (0.2—2.5 мм) кальцитом. Зерна монокристалльны, изометричны, но не идиоморфны, границы их неровные. Никакой заметной ориентировки оптических осей зерен в агрегате не

отмечено. Иногда среди кальцитовых зерен встречаются выделения самородной серы, по размерам значительно более крупные, чем зерна кальцита, нередко монокристалльные, идиоморфные. Образование беспорядочнозернистых агрегатов, судя по незакономерной, хаотической ориентировке зерен, происходит, видимо, в результате перекристаллизации натечных либо ориентированнозернистых агрегатов при резком изменении химического состава растворов.

Ориентированнозернистые агрегаты встречаются значительно реже. Они обычно образуют толстые (до 30—50 см мощности) корки на стенках полостей и лишь в отдельных случаях выполняют их полностью. Агрегаты сложены сравнительно крупными (3—7 мм) идиоморфными зернами, промежутки между которыми заполнены неправильной формы мелкозернистым кальцитом. Четко заметна преобладающая ориентировка крупных зерен тройной осью перпендикулярно обрастаемой поверхности. Часто видна ритмичность в распределении крупных зерен, которая придает агрегатам слоистое строение. Так же как и в беспорядочнозернистых агрегатах, в массе кальцита встречаются включения серы различных размеров и формы, причем идиоморфные кристаллы обычно группируются по зазубренным границам слоев, а зерна неправильной формы располагаются между зернами кальцита в слоях и подобно им несколько вытянуты перпендикулярно слоистости. Структурно-геометрический анализ строения корок показывает, что они образовались в результате друзового роста по законам геометрического отбора (Григорьев, 1947, 1961) при многократном, быстро повторяющемся появлении зародышей. Эти агрегаты являются ничем иным, как друзовыми корками, но имеющими несколько необычную для друз неравномернозернистую структуру.

Друзы, щетки и друзовые корки являются, пожалуй, самыми широко распространенными агрегатами кальцита на серных месторождениях. На генезисе их нет необходимости останавливаться подробно, так как наши наблюдения лишь подтвердили вывод Д. П. Григорьева (1961) о росте друз из случайно ориентированных зародышей, из которых «выживают» лишь удлиненные перпендикулярно поверхности субстрата. Друзовые корки могут достигать толщины в 5—20 см и состоят из нескольких (от 2 до 5) зон, границы между которыми отражают моменты появления зародышей в пределах одной и той же генерации. В результате завершеного геометрического отбора возникают параллельношестоватые агрегаты первого типа (Григорьев, 1961).

Интересны тонкие (0.5—1.0 мм), равные по толщине корочки кристаллического кальцита, в виде чехлов покрывающие поверхность более ранних агрегатов и грани кристаллов серы. Несмотря на очень небольшой размер отдельных индивидов, можно установить, что и эти корочки являются щетками скаленоэдрических кристаллов, образованными по закону друзового роста.

Натечные агрегаты кальцита на серных месторождениях представлены не менее широко, чем друзовые, однако в результате последующей перекристаллизации они во многих случаях изменили свое строение и отличаются от кристаллизационных образований лишь специфической формой. К ним относятся сталактиты, нитевидные и занавесообразные патеки, натечные коры.

Сталактиты имеют удлиненноконическую или цилиндрическую форму (рис. 48). Длина их колеблется от 1 до 5 см, иногда достигая 10—12 см, диаметр у основания — 1—10 мм. Кальцитовые сталактиты чаще всего сплошные, внутренний трубчатый канал в них отсутствует, трубчатые сталактиты очень редки. В разрезе они имеют радиальнолучистое строение, обусловленное радиальным расположением срастающихся в центре сталактита скаленоэдрических кристаллов кальцита. Часто внутренне-

концы кристаллов вырастают в массу мелкозернистого кальцита, включающую зернышки серы и образующую как бы стержень диаметром в 1—2 мм, ось которого совпадает с осью сталактита (рис. 49). Реже этот стержень сложен чистой серой без примеси зерен кальцита. Никаких зон геометрического отбора в разрезе сталактитов не наблюдается.

Поверхность сталактитов благодаря выступающим головкам скаленоэдров кальцита имеет вид кристаллической щетки. На нее нарастают

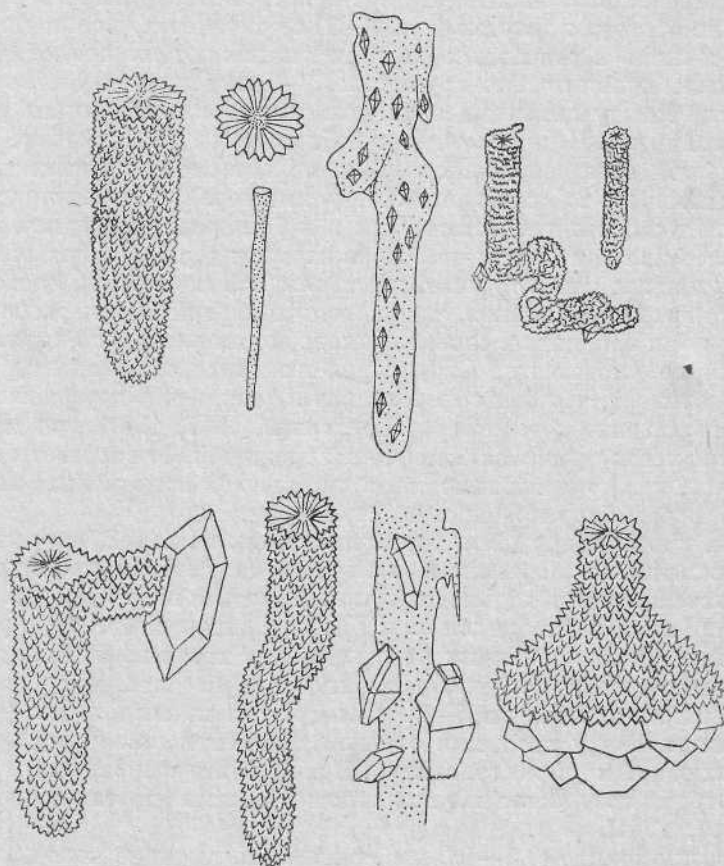


Рис. 48. Зарисовки кальцитовых сталактитов. Шорсу.

прекрасно ограниченные кристаллы серы, иногда несколько заглубленные в тело сталактита (рис. 48). В большинстве случаев идиоморфизм граней кристаллов серы, соприкасающихся с кальцитом и углубленных в него, сохраняется, кристаллы же кальцита, наоборот, упершись в грань кристалла серы, прекращают свой рост. Этот факт, а также наличие в теле сталактита реликтов мелкозернистого кальцита позволяют предположить явления перекристаллизации в сталактитах, происходившие после нарастания кристаллов серы. Конечно, кристаллы нарастали на сталактиты или одновременно с перекристаллизацией, или после нее. В первом случае между кристаллами кальцита и кристаллами серы возникают ступенчатые индукционные поверхности, во втором случае поверхность срастания является собственной поверхностью кристаллов кальцита.

До перекристаллизации сталактиты кальцита были обычными трубчатыми. На это указывает их выдержанный диаметр, цилиндрическая форма,

наличие коленчатых изгибов (рис. 48). Рост их происходил в полностью заполненных растворами минерализационных полостях, в условиях стекания и капеза растворов с кровли и стенок. Как убедительно показал Д. П. Григорьев (1961), отложение вещества в сталактите происходит путем кристаллизации. В результате геометрического отбора жизнеспособными остаются субиндивиды, ориентированные удлинением перпендикулярно обрастаемой поверхности. Таким образом, в каждом концентре

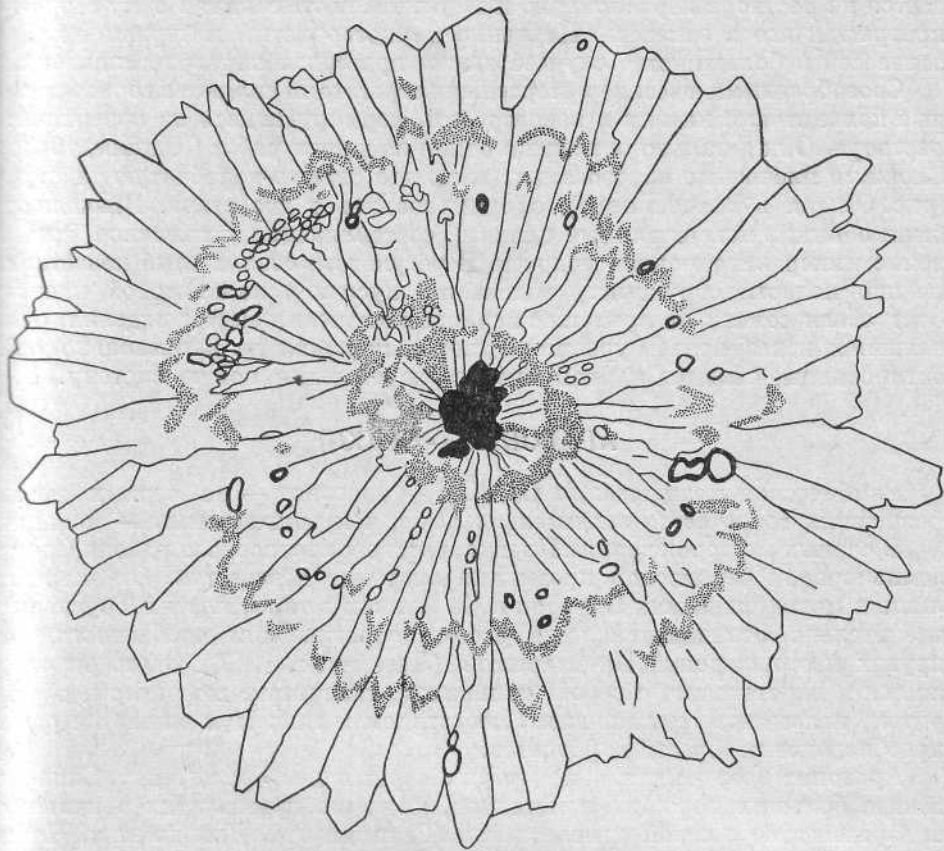


Рис. 49. Поперечный разрез кристаллического сталактита кальцита. Увел. 20.

сталактита будут наиболее крупными те субиндивиды, ориентировка которых перпендикулярна оси сталактита — радиальная.

Трубчатые сталактиты могут расти лишь в свободной полости, в условиях капеза с кровли. После их формирования, вероятно, произошло заполнение полостей растворами, из которых выросли крупные кристаллы серы и благодаря присутствию которых началась интенсивная перекристаллизация материала сталактитов, идущая по принципу укрупнения индивидов. Более крупные радиально ориентированные субиндивиды разрастались за счет мелких, незакономерно ориентированных. При этом происходила очистка от примесей и потеря концентрического строения, реликты которого еще можно обнаружить в разрезе некоторых мелкокристаллических сталактитов (рис. 49). Однако ориентированные субиндивиды из различных концентров срастались в более крупные кристаллы и сталактит приобретал в конце концов современное радиальнолучистое строение. С подобной же перекристаллизацией мы встретились при изу-

чении оолитов, образующихся в горных выработках Шорсуйского рудника (Скиба и Юшкин, 1961).

Нитевидные и занавесообразные натеки по строению аналогичны сталактитам. Нити — это те же сталактиты, но очень тонкие (1—3 мм) и длинные. Занавеси же формируются в том случае, если внутренний канал сталактита закупорится и раствор начнет стекать по его внешней поверхности, сбиваясь в какую-либо одну сторону. Минеральный материал отлагается из раствора неравномерно и наращивает сталактит в одну сторону, превращая его в занавесь. Первично мелкозернистый материал нитей и занавесей в большинстве случаев также претерпел перекристаллизацию.

Своеобразными и весьма интересными агрегатами являются горизонтальные кальцитовые пленки и перегородки, формирующиеся на поверхности раствора. Они детально описаны в одной из наших работ (Юшкин, 1963а). Сложные пленочные образования, имеющие сетчато-коробчатую текстуру (рис. 50, см. в конце книги), сформировались в два этапа. Вначале это были обычные поверхностные пленки, составляющие лестничное выполение минерализационной полости. В результате обвала глыб известняка на дно полости обрушилось множество кусочков кальцитовой пленки. Этот обвал совпал по времени с периодом осушения месторождения, а начавшийся новый подъем уровня растворов наложил на произвольно ориентированные обломки пленок первого зарождения новую систему.

АРАГОНИТ — $\text{Ca}[\text{CO}_3]$

Ромбическая модификация $\text{Ca}[\text{CO}_3]$ — арагонит — на серных месторождениях встречается значительно реже, чем тригональная — кальцит.

В серных месторождениях Предкарпатского сероносного района Средиземноморской сероносной провинции арагонит неизвестен. Он встречен лишь в месторождениях Померки и На Липках в окрестностях Трускавца, значительно отличающихся по своим геологическим особенностям от других месторождений Предкарпатья (Лазаренко, 1947). Здесь он отложился в парагенезисе с серой, кальцитом, галенитом, вюрцитом, сфалеритом, каламином, смитсонитом, целестином и гипсом и является резко преобладающим среди карбонатов.

Арагонит встречается в некоторых серных месторождениях Сицилии в виде больших хороших кристаллов, частично перешедших в кальцит, в парагенезисе с серой и целестином (Ракальмутто, Дзирдженти, Чианчиана и др.), на о. Вулканио и в провинции Сиена континентальной Италии. Для серного месторождения Рас-Гемса в Египте он является главным минералом и принимает участие в формировании особого арагонитового типа серных руд (Schnellmann, 1959). Арагонит также обнаружен в одном из месторождений серы района Макеллара-Пешкопия в Албании в парагенезисе с серой, кальцитом, флюоритом, стронцианитом, арсеносульфидом, карбосидеритом, битумами.

Имеются указания на находки арагонита в осерненных кепроках соляных куполов на побережье Мексиканского залива.

Для серных месторождений Восточноевропейской сероносной провинции арагонит обычен, несмотря на то что встречается в незначительных количествах. Он обнаружен на Водинском и Сюкеевском месторождениях.

Арагонит довольно широко распространен в среднеазиатских серных месторождениях, особенно в месторождениях Ферганской долины. В Чангырташском месторождении, например, он относится к главным минералам и резко превалирует над кальцитом. В Шорсу арагонит встречается реже и подчинен кальциту.

Уже этот беглый обзор дает возможность установить одну важную закономерность в распределении арагонита: он встречается лишь

ва тех месторождениях, вмещающие породы которых представлены доломитами или доломитизированными известняками, и неизвестен на месторождениях, заключенных в известняках и глинистых породах. Этот факт имеет большое значение для выяснения генезиса арагонита.

Химический состав и физические свойства. Данные о химическом составе арагонита из Шорсу приводятся в табл. 15. Основными элементами-примесями, изоморфно входящими в решетку арагонита, являются MgO , BaO , SrO . Характерно довольно высокое (1.08—1.56%) содержание окиси стронция, что объясняется изоструктурностью арагонита и стронцианита, имеющих координационные числа для стронция и кальция, равные 9. В качестве элементов-микропримесей в арагоните присутствуют медь, алюминий, марганец, железо, титан, кремний, иногда никель и свинец.

В длиннопризматическом арагоните содержание стронция несколько выше, чем в короткопризматическом, причем оно закономерно повышается с увеличением коэффициента удлинения (рис. 51). В нем также на порядок больше меди и марганца, но на порядок меньше алюминия. Кристаллы арагонита из Чангырташа отличаются от шорсуйских только тем, что в них отсутствует медь и никель и на порядок ниже содержание титана и кремния, но на два порядка выше содержание бария. Состав арагонита из серных месторождений окрестностей Тарнобжега не изучался, по данным качественных испытаний известно лишь, что в нем присутствует стронций (Nedzwiedzki, 1888).

Цвет кальцита из Шорсу и Чангырташа белый, очень редко медово-желтый. В Померках арагонит коричнево-желтый, реже желтовато-белый, отдельные кристаллы бесцветные и прозрачные.

Показатели преломления арагонита из-под Трускавца, по данным Е. К. Лазаренко и др. (1962), не отличаются от теоретических ($n_p = 1.686 \pm 0.002$, $n_m = 1.681 \pm 0.002$, $n_g = 1.530 \pm 0.002$). У шорсуйских арагонитов показатель преломления несколько ниже (табл. 15). У длиннопризматических арагонитов, содержащих больше стронция, он несколько ниже, чем у короткопризматических.

Удельный вес арагонита больше у длиннопризматических кристаллов, чем у короткопризматических, что несомненно связано с изменением содержания стронция (рис. 51).

Твердость измерялась на гранях псевдогексагональных призматических двойников из Шорсу. Для грани (001) короткопризматических кристаллов твердость колеблется в пределах от 67.0 до 232.0 $\kappa\Gamma/\text{мм}^2$, в среднем 139.6 $\kappa\Gamma/\text{мм}^2$, для грани (110) — от 81.5 до 265.7 $\kappa\Gamma/\text{мм}^2$, в среднем 144.1 $\kappa\Gamma/\text{мм}^2$. Коэффициент анизотропии твердости $K_H = \frac{H_{(110)}}{H_{(001)}} = 1.02$.

Твердость на грани (001) длиннопризматического кристалла выше, чем у короткопризматического (в среднем она равна 169.7 $\kappa\Gamma/\text{мм}^2$).

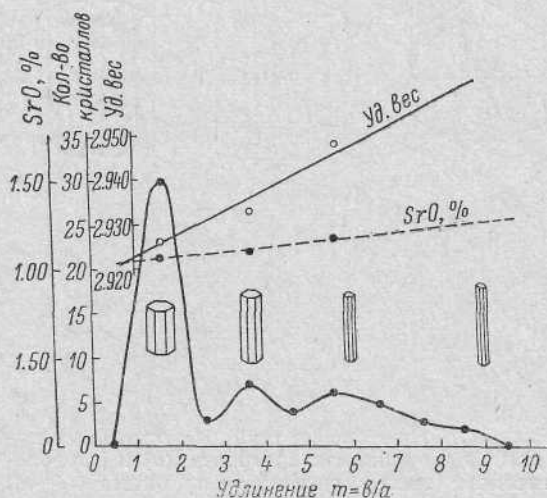


Рис. 51. Диаграмма распространения кристаллов арагонита различных обликов. Шорсу.

Термическая характеристика арагонита из Шорсу близка к таковой чистого арагонита. Первый эндотермический эффект, отвечающий температуре структурного перехода арагонита в кальцит, на термограммах фиксируется в интервале температур от 380 до 440° С, т. е. несколько ниже трансформации в кальцит чистого арагонита (465° С). Возможно, это понижение связано с присутствием небольших количеств кальцита.

Морфология индивидов. Кристаллы арагонита на всех серных месторождениях имеют псевдогексагональнопризматический габитус и являются двойниками либо тройниками прорастания. Несдвоенникованные кристаллы неизвестны.

По данным Е. К. Лазаренко (Лазаренко, 1947; Лазаренко и др., 1962), кристаллы арагонита из месторождений Померки и На Липках имеют псевдогексагональнопризматический, короткопризматический или таблитчатый габитус. Основными формами, развитыми на кристаллах арагонита, являются {010}, {110} и {001}. Размер кристаллов до 30 мм по грани призмы.

Среди шорсуйских арагонитов, которые также кристаллизуются в виде псевдогексагональных призм (рис. 52), четко выделяются два типа кристаллов: коротко-

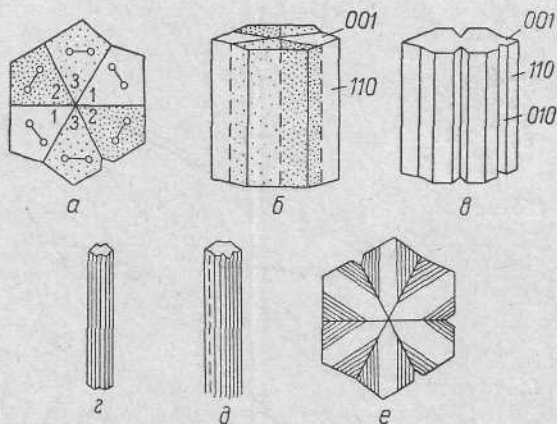


Рис. 52. Ориентировка осей N_g отдельных индивидов в тройниках арагонита (а) и морфологические типы кристаллов арагонита (б—е). Шорсу.

призматические и длиннопризматические, которые относятся к одной генерации арагонита, но встречаются в разных минерализационных полостях.

Короткопризматические кристаллы имеют размер по грани призмы от 2.1 до 16 мм, причем преобладают кристаллы длиной 5—6 мм. Коэффициент удлинения (отношение длины к толщине) лежит в пределах от 1 до 2 (рис. 51). Размер длиннопризматических кристаллов по грани призмы несколько больше — от 3 до 18 мм (преобладает 15—17 мм). Коэффициент удлинения изменяется в широких пределах — от 2.5 до 8.5, наиболее обычны кристаллы с удлинением 5—6. Кроме этих двух крайних типов, существует переходный тип кристаллов с удлинением, лежащим в пределах от 3 до 4.

Эти типы кристаллов выделяются четкими максимумами на кривой распределения коэффициента удлинения, построенной по данным измерения их длины и толщины (рис. 51).

Все призматические кристаллы арагонита являются циклическими двойниками (тройниками) прорастания с двойниковой плоскостью {110}.

Двойниковое строение кристаллов хорошо заметно под микроскопом в скрещенных николях. Кристалл имеет секториальное строение: состоит из шести секторов, принадлежащих трем различным ориентированным индивидам. Оптические оси N_g отдельных индивидов ориентированы в двойнике, как показано на рис. 52, а, угол между осями N_g первого и второго субиндивидов около 63—64°, между осями второго и третьего индивидов также около 63—64°, а между осями третьего и первого индивидов около 52—53°. Отклонения значений углов от этих средних цифр в отдельных

образцах могут достигать $3-4^\circ$ в сторону как уменьшения, так и увеличения.

Границы между индивидами четкие, резкие, но зазубрены. Нередко в теле одного индивида встречаются блоки арагонита с ориентировкой, параллельной ориентировке соседнего индивида.

Пинакоидальные грани тройниковых призм довольно большие, габитусные, у короткопризматических кристаллов гладкие, блестящие, у длиннопризматических — с хорошо заметной шестилучевой перистой штриховкой (рис. 52, е). Реже встречаются блокированные грани, на которых видно, что отдельные индивиды незначительно (на $1-2^\circ$) отклонены от параллельного положения.

Грани призмы (110) также габитусные, равные по величине друг другу. Посредине каждой грани проходит двойниковый шов, параллельный [001], иногда заметна тонкая штриховка, параллельная [001]. Грани (110) нередко несут черешчатую скульптуру. Грани призмы (010) очень узенькие и встречаются далеко не на всех кристаллах, так как, образуя на гранях призмы {110} входящий угол, они быстро зарастают.

По данным гониометрических измерений, грани {110} первого и второго индивидов, равно как второго и третьего, срastаются параллельно, образуя общую грань, являющуюся гранью псевдогексагональной призмы. Эти же грани между первым и третьим индивидом образуют входящий угол, который, однако, вследствие очень большой величины не искажает значительно гексагонального габитуса sdвойникового кристалла. Угол между первым и вторым индивидами sdвойникового кристалла по гониометрическим данным составляет в среднем $63^\circ 26'$, между вторым и третьим — $63^\circ 42'$, между третьим и первым — $52^\circ 52'$. Эти значения почти не отличаются от вычисленных по ориентировке оптических осей и от теоретических.

Кристаллы арагонита из Чангырташского месторождения подобны по форме и строению шорсуйским, но все они являются длиннопризматическими, с коэффициентом удлинения более 5.

Морфология агрегатов и их онтогенез. Все встречающиеся на серных месторождениях скопления арагонита можно отнести к двум морфологическим типам: друзам и сферолитам, а также к переходным формам.

Короткопризматические кристаллы арагонита, нарастая на стенки минерализационных полостей, образуют кристаллизационные друзы, причем каждый кристалл растет отдельно друг от друга и никакого взаимодействия между ними не происходит. Ориентировка кристаллов относительно субстрата самая разнообразная. Можно только отметить, что чем ближе положение главной оси кристалла к вертикали, т. е. к направлению движения минералообразующих растворов, тем более вытянуты эти кристаллы. Так, у кристаллов, ориентированных главной осью горизонтально, средний коэффициент удлинения 1.27, у кристаллов, ориентированных под углом 45° к горизонту — 1.30, у вертикальных кристаллов — 1.40.

Друзы длиннопризматических кристаллов арагонита более эффектны. В них срастание кристаллов более тесное и между ними происходит геометрический отбор, приводящий к тому, что «выживают» лишь кристаллы, зарождающиеся в почти перпендикулярном к субстрату положении. Очень часто друзы арагонита имеют сферолитоподобное строение (рис. 53, см. в конце книги). Очень эффектны своеобразные друзы — «ромашки», в центре которых находится кристалл или агрегат кристаллов ярко-желтой серы, окруженный венчиком из длиннопризматических кристаллов арагонита.

Сферолиты арагонита имеют форму правильных полусфер с гладкой блестящей поверхностью. Реже поверхность сферолитов покрыта полиго-

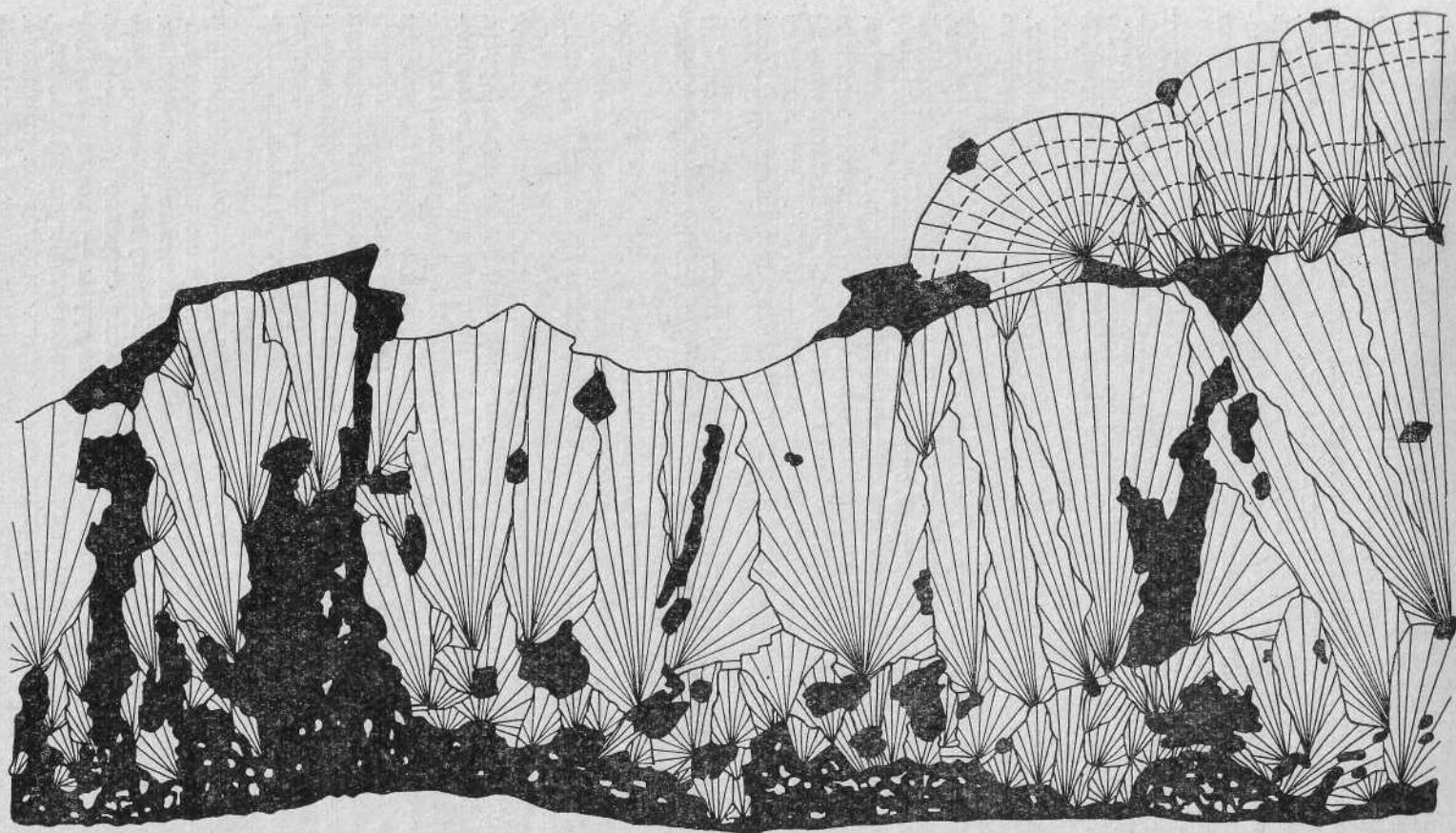


Рис. 54. Строение сферолитовой корки арагонита из Чангырташа. Зарисовка шлифа. Увел. 7.

Черное — сера.

нальными швами срастания групп индивидов, по которым одна группа может выступать над другой на 1—3 мм, придавая поверхности сферолита ступенчатый вид. Радиус сферолитов обычно лежит в пределах от 3 до 20 мм, но может достигать и 50—70 мм. Д. И. Щербаков (1926) в верхних горизонтах Шорсуйского месторождения наблюдал арагонитовые сферолиты радиусом в 100 мм.

Сложены сферолиты игольчатыми кристаллами, каждый из которых является обычным тройником прорастания, растущими из одного центра. Центрами сферолитов являются зерна кальцита, но полностью развиваются и вырастают только те сферолиты, центры которых лежат хоть немного выше центров ближайших соседей (рис. 54), рост других сферолитов

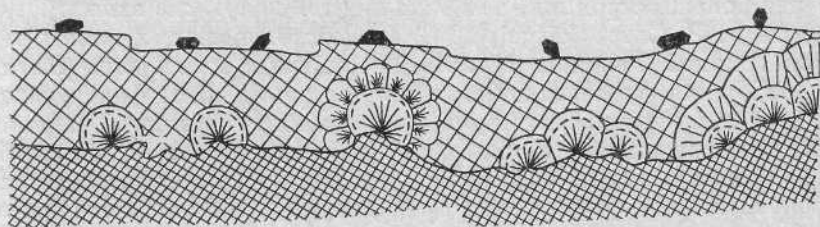


Рис. 55. Сложные сферолиты арагонита двух зарождений в серной корке. Чангырташ.

прерывается процессом геометрического отбора. Сферолиты арагонита относятся к сферолитам второго типа по Д. П. Григорьеву (1961).

На Чангырташском месторождении встречаются зональные сферолиты. Зоны фиксируются изменением густоты желтоватого оттенка арагонита, что связано с понижением содержания марганца в растворе (по данным спектральных анализов). На этом же месторождении наблюдалось нарастание сферолитов второго зарождения на поверхности сферолитов первого зарождения, прекративших свой рост (рис. 55). Чаще всего поверхность сферолитов первого зарождения успевает покрыться тоненькой серпо-кальцитовой корочкой и центры сферолитов второго зарождения возникают на вершинках выступающих над поверхностью корки зерен кальцита (рис. 55, сферолит в центре). Реже зародыши второго зарождения ложатся непосредственно на поверхность сферолита первого зарождения, между ними происходит геометрический отбор и на нижний сферолит нарастает новая зона, ориентировка индивидов в которой совпадает с ориентировкой индивидов в сферолите первого зарождения (рис. 55, сферолит справа).

Е. К. Лазаренко (1947) на месторождении Померки наблюдал зернистые агрегаты арагонита, однако на других серных месторождениях они не встречаются.

К ВОПРОСУ О ТРАНСФОРМАЦИИ АРАГОНИТА В КАЛЬЦИТ

Арагонит из серных месторождений довольно устойчив и очень редко удается наблюдать его превращение в кальцит, имеющее место лишь в приповерхностной зоне кристаллов. Значительно чаще можно встретить кристаллы арагонита, которые разрушаются и переходят в поликристалльные агрегаты кальцита благодаря растворению арагонита и новому отложению карбоната кальция, но уже в тригональной модификации. Скалено-

эдры кальцита нарастают на травленную поверхность граней арагонитовых кристаллов, покрывают стенки каверн и трещин в них, образуют чехлы на кристаллах арагонита. Скаленоэдрические кристаллики кальцита нарастают на разрушающийся арагонитовый субстрат без всякой закономерности и растут по законам друзового роста (Григорьев, 1947). Этот факт указывает именно на переотложение карбоната кальция, а не на структурный переход арагонита в кальцит. На многих же серных месторождениях (Чангырташское, Трускавецкое) полиморфные переходы арагонита в кальцит не отмечены.

Химический анализ арагонита и образовавшегося за его счет кальцита из одного и того же образца показывает, что в арагоните содержится в 3—5 раз больше стронция, чем в кальците. Такую же закономерность наблюдали Ф. Р. Сигел (Siegel, 1958) в плейстоценовых кораллах одного из рифов Нижней Флориды и Т. Е. Штернбург с соавторами (Sternburg a. oth., 1959) для рифовых комплексов Австралии. Этот факт указывает на то, что стронций препятствует превращению арагонита в кальцит в естественных условиях, и только когда большая часть стронция будет вынесена, может иметь место структурный переход. Поэтому не случайно, что в образцах из Шорсу переход арагонита в кальцит наблюдается лишь в приповерхностной зоне арагонитовых кристаллов, постоянно контактирующей с растворами, заполняющими минерализационные полости. Стабилизирующая роль стронция в структуре арагонита подтверждается и Н. В. Беловым (1947).

Стабилизирующий эффект примеси стронция можно объяснить тем, что крупные ионы Sr^{2+} с ионным радиусом 1.20 Å, изоморфно входящие в решетку арагонита на место меньших ионов Ca^{2+} (ионный радиус 1.04 Å), стремятся создать вокруг себя координационное число 9 и тем самым препятствуют повороту группы $[\text{CO}_3]^{2-}$ на угол 30° до положения, которое она занимает в структуре кальцита, если даже внешние условия и способствуют этому.

Таким образом, арагониты серных месторождений, содержащие в виде изоморфной примеси довольно много стронция, являются устойчивыми к переходу в кальцит, и, для того чтобы такой переход имел место, необходимо очень резкое изменение внешних условий, сопровождающееся выносом из решетки арагонита ионов стронция либо полным разрушением решетки (растворение и переотложение).

ПРОЧИЕ КАРБОНАТЫ

Карбонаты других элементов на серных месторождениях большая редкость. На некоторых месторождениях (Макаллара-Пешкопия, крымские, побережья Мексиканского залива) в парагенезисе с серой, кальцитом и арагонитом был встречен стронцианит — $\text{Sr}[\text{CO}_3]$. На месторождениях побережья Мексиканского залива, кроме того, удалось обнаружить единичные кристаллики смитсонита — $\text{Zn}[\text{CO}_3]$ и натёки малахита — $\text{Cu}_2[(\text{OH})_2\text{CO}_3]$. Б. И. Сребродольский (1962) на Роздольском месторождении в Предкарпатье описал родохрозит и марганцовистый кальцит — $(\text{Ca}, \text{Mn})[\text{CO}_3]$, образующий псевдоморфозы по гауэриту. Диагностика этих минералов подтверждена рентгеноструктурным анализом. Родохрозит и марганцовистый кальцит образуют тонкую корочку на кристаллах гауэрита или представляют собой псевдоморфозы замещения по тригонтриоктаэдрическим кристаллам гауэрита. В их составе обнаружена примесь меди, магния, алюминия и титана.

СУЛЬФАТЫ СЕРНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Сульфаты распространены на всех основных экзогенных месторождениях, составляя в среднем около 3—10% минерального состава серных руд (Соколов, 1958б). Они представлены преимущественно минералами стронция, бария и кальция — целестином, баритом, ангидритом, гипсом. Изоморфная смесимость стронция, бария и кальция в сульфатах серных месторождений ограничена, даже изоструктурные барит и целестин не образуют непрерывной серии твердых растворов (рис. 56), поэтому целесообразно рассматривать каждый из этих минералов отдельно.

ЦЕЛЕСТИН — $\text{Sr}[\text{SO}_4]$

Целестин в парагенезисе с самородной серой обнаружен на всех серных месторождениях. Содержание его в серных рудах колеблется от следов до десятков процентов, но среднее содержание довольно устойчиво и меняется от месторождения

к месторождению в сравнительно узких пределах — от 1.5 до 5—6% (Соколов, 1958б; Юшкин, 1962г). Список работ, содержащих более или менее детальные сведения по минералогии парагенного сере целестина, обширен (ферганские, каракумские, Гаурдакское месторождение — Слюсарева, 1932; Мурзаев, 1932; Уклонский, 1940; Коган, 1960; Скиба, 1961; Бурков и Подпорина, 1962; Юшкин, 1962г, 1966г. Средневожжские — Крылова, 1936; Мирополюский и Боровик, 1942; месторождения советского и польского Предкарпатья — Сидоренко, 1904; Дромашко, 1953; Лазаренко и Сливко, 1958; Роскош, 1962, 1963; Сребродольский, 1962; Вобровник и Сребродольский, 1965; Laszkiewicz, 1956; Morawiecki i Domaszewska, 1957; Сицилия — Dessau a. oth., 1962; побережье Мексиканского залива — Brown, 1930, и др.).

Химический состав и физические свойства. Химический состав целестина (табл. 16) несколько отличается от теоретического присутствием изоморфных примесей бария и кальция. Так, в шорсуйских целестинах М. Н. Слюсаревой (1932) отмечалось очень высокое (7.77—11.45%) содержание CaO , в дальнейшем подтвержденное нами. Примесь BaO в них незначительна. Этот целестин относится к редко встречающейся в природе кальциевой разновидности с содержанием ангидритового минала до 20 и более процентов.

Довольно высоким содержанием CaO (0.65—9.38%) отличаются целестины и других среднеазиатских месторождений. Для целестина из Гаурдака, кроме того, характерно повышенное содержание BaO (1.62%), несколько преобладающего над CaO (1.56%), а каракумский целестин

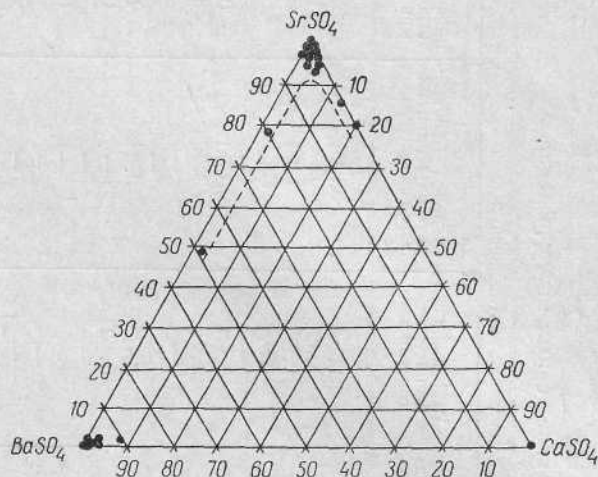


Рис. 56. Диаграмма состава парагенетических самородной сере сульфатов стронция, бария и кальция.

Химический состав целестинов серных месторождений

Окислы	Среднеазиатские месторождения									
	Шорсуйское				Гаурдакское, бесцветные кристаллы	Туюнтау, кристал- лически-зернистый горохово-желтый	каракумские, бесцветные кристаллы	Серно-целестиновое месторождение Таджикской ССР		
	расщепленные кри- сталлы ярко-голу- бого цвета	бесцветные кри- сталлы	кристаллически- зернистый голу- бовато-серый	—						
SrO	49.09	56.21	55.14	45.23	51.30	53.96	26.34	50.03	51.80	41.46
BaO	0.21	Сл.	Сл.	—	1.62	—	31.65	1.99	0.96	0.65
CaO	6.77	—	—	11.45	1.56	1.26	0.90	0.73	0.61	9.38
MgO	—	—	—	—	Нет	Сл.	Сл.	0.56	0.27	0.29
FeO	—	0.18	0.04	—	—	—	—	—	—	—
R ₂ O ₃	—	—	—	—	0.90	0.90	0.52	1.06	0.99	1.83
SO ₃	41.79	41.45	43.37	43.89	43.51	43.76	38.76	43.36	41.32	32.49
CO ₂	0.24	0.27	0.50	—	—	—	—	—	—	—
TiO ₂	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
SiO ₂	—	Сл.	Сл.	—	Сл.	0.64	Нет	2.42	3.50	3.26
П. п. п.	—	—	—	—	0.82	—	0.24	0.25	0.27	10.16
P ₂ O ₅	—	Сл.	Сл.	—	—	—	—	—	—	—
H ₂ O	—	—	—	—	—	—	0.08	Нет	0.08	0.20
S	—	0.34	0.34	—	—	—	—	—	—	—
Na ₂ O + K ₂ O	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.26
Сумма	98.10	98.45	99.39	100.57	99.71	100.43	99.49	100.40	99.80	99.98
Удельный вес	3.94	3.97	3.97	3.89	—	3.65	—	—	—	—
n _g	1.632	1.631	1.631	1.6329	1.631	—	—	—	—	—
n _m	1.624	1.625	1.624	—	1.623	—	—	—	—	—
n _p	1.622	1.621	1.622	—	2.622	—	—	—	—	—
2V	0.010	0.010	0.009	—	0.009	—	—	—	—	—
	51°00'	51°00'	51°00'	—	—	—	—	—	—	—
Аналитик и лабора- тория, либо цитируемый автор	Л. П. Павлов, Коми филиал АН СССР, Сыктывкар.	Л. В. Толченни- кова, экспедиция «Химгеолнеруд», Ташкент.	По М. Н. Слюсаревой (1932).	По В. Д. Ко- гану (1960).	По А. С. Уклон- скому (1940).	По В. В. Буркову и Е. К. Подпориной (1962).				

Окислы	Предкарпатские месторождения						Чистый SrSO ₄	
	Язовское		Немировское, столбчатые водо- прозрачные кристаллы	Роздольское		Опици (Польша), кристаллически- зернистый		Померни, бесцветные кристаллы
	бесцветные пластинчатые кристаллы	столбчатые водо- прозрачные кристаллы		кристаллы	радиально- лучистые агрегаты			
SrO	54.70	53.88	54.32	55.30	55.30	54.84	54.41	56.42
BaO	0.02	0.15	0.20	Сл.	0.28	Нет	0.69	—
CaO	0.38	0.24	0.50	0.78	1.10	0.52	0.67	—
MgO	0.14	0.11	0.08	—	—	0.18	—	—
FeO	—	—	—	—	—	—	—	—
R ₂ O ₃	0.40	0.19	0.29	—	—	1.25	—	—
SO ₃	43.84	44.55	44.09	43.50	43.04	42.28	43.54	43.58
CO ₂	—	—	—	—	—	—	0.34	—
TiO ₂	—	—	—	—	—	—	0.10	—
SiO ₂	0.99	1.19	1.06	—	—	0.96	—	—
П. н. н.	0.03	0.02	0.00	—	—	—	0.22	—
P ₂ O ₅	—	—	—	—	—	—	—	—
H ₂ O	—	—	—	—	—	—	—	—
S	—	—	—	—	—	—	—	—
Na ₂ O + K ₂ O	—	—	—	—	—	—	—	—
Сумма	100.50	100.33	100.54	99.58	99.72	100.03	99.97	100.00
Удельный вес	3.959	3.969	3.962	3.975	3.964	—	3.968	3.96
n _D	1.631	1.634	1.633	1.630	1.631	—	1.631	1.6308
n _m	—	—	—	1.623	1.624	—	1.624	1.6237
n _p	1.621	1.625	1.624	1.621	1.621	—	1.622	1.6215
2V	0.010	0.009	0.009	0.009	0.010	—	0.009	0.0093
	51°00'	52°00'	52°00'	52°30'	50°00'	—	53°30'	50°25'
Аналитик и лаборатория, либо цитируемый автор.	По К. И. Сребродольскому (1962).			По Е. К. Лазаренко и М. М. Сливко (1958).		По А. Morawiecki i T. Domaczewska (1957).	По Е. К. Лазаренко (1947).	

с очень высоким содержанием ВаО (31.65%) занимает срединное положение в изоморфном ряду барит—целестин и относится к баритоцелестину.

На предкарпатских серных месторождениях целестин более чист, содержание СаО и ВаО почти никогда не превышает 1%. Чаще всего кальций несколько превалирует над барием, вообще же отношение СаО/ВаО может колебаться от 0.17 до 19. Содержание MgO в целестинах незначительно (сл. — 0.56%); видимо, за счет механических включений иногда обнаруживаются полуторные окислы железа и алюминия, SiO₂, элементарная сера.

Спектральным анализом обнаруживаются микропримеси марганца (Чангырташ, Шорсу, Немиров), титана (все месторождения), циркония (Чангырташ, Шорсу), меди (Чангырташ, Шорсу, Гаурдак, Немиров, Сюкеево, Язов), никеля (Шорсу) и ванадия (Сюкеево) в десятых—тысячных долях процента. Поскольку содержание их в несовершенных расщепленных кристаллах и сферолитах повышается по сравнению с правильными прозрачными кристаллами, вероятно, их присутствие обусловлено механическими включениями в целестин.

Молочно-белые кристаллы целестина из Шорсу содержат однофазовые (битум) и двухфазовые (битум+водный раствор) включения размером около 0.2 мм. Отношение хлороформенного битума к спирто-бензольному 1:1, в обеих фракциях тип битума осмоленный, реже средний и еще реже маслянистый.

Другой интересной особенностью поздних генераций целестина из ряда месторождений, представленных голубыми и голубовато-серыми расщепленными кристаллами и мелкозернистыми агрегатами, является их повышенная радиоактивность с интенсивностью излучения от 0.024 до 0.050% эквивалентного урана. Она вызывается изоморфной примесью радия, содержание которого по данным радиохимических анализов довольно высокое — $7-8 \times 10^{-8}\%$. Содержание урана ($8 \times 10^{-3}\%$) близко к кларковому; таким образом, радиоактивное равновесие резко сдвинуто в сторону радия. Бесцветные кристаллы не радиоактивны.

На большинстве серных месторождений целестин либо бесцветен, либо имеет белую окраску со слабым голубоватым оттенком. Таковы, например, целестины Предкарпатья. В Шорсу преобладают целестины с голубой окраской, в Алексеевском месторождении — с голубой и желтовато-зеленой, в Туянтау — с горюхово-желтой. Реже встречаются кристаллы грязно-серого и черного цветов. В большинстве случаев природа окраски легко устанавливается с помощью химических и спектральных анализов. Так, желтая окраска определяется включениями битумов, с повышением их содержания она сгущается до желтовато-серой и черной. Зеленоватые кристаллы содержат включения пирита и марказита, грязно-серые — глинистые частицы.

Сложнее вопрос о голубой окраске. Густая голубая окраска характерна лишь для радиоактивных целестинов и, видимо, связана с присутствием радия. Замечено, что образцы голубого целестина постепенно выцветают на солнечном свете и очень легко обесцвечиваются при нагревании, которое сопровождается затухающей термолюминесценцией. Широкий, но сравнительно четкий максимум в области около 600 мкм на спектре поглощения, характерный для голубых кристаллов, при их термическом обесцвечивании сглаживается и почти совсем исчезает. Он восстанавливается вместе с голубой окраской после 10—20 часового облучения пучком рентгеновских лучей. Эти простые опыты и повышенное содержание в голубом целестине радия позволяют сделать вывод, что голубая окраска целестина несомненно связана с субтрактивным созданием дефектных F-центров поглощения в результате облучения кристалла высокоэнергетичными

частицами радиоактивного излучения. Источник излучения находится в самом кристалле — это сорбированный целестином радий.

Оптические свойства (табл. 16) не отличаются заметно от свойств чистого сульфата стронция даже у целестинов, содержащих заметную примесь кальция и бария. Только очень высокое содержание баритового минала (около 50%) вызывает повышение показателей преломления баритоцелестина до $n_g=1.635$, $n_m=1.625$, $n_p=1.623$, $n_g-n_p=0.012 (\pm 0.002)$.

То же можно сказать и о параметрах элементарной ячейки. В нашем распоряжении имелось 12 рентгенограмм целестина, рассчитанные по ним параметры ячейки отличались не более 0.05\AA , т. е. колебания лежат в пределах точности метода.

Удельный вес (табл. 16) колеблется от 3.65 до 3.975. Твердость 81—176 кГ/мм^2 , средняя — 128 кГ/мм^2 . Спайность совершенная по {001}, менее совершенная по {201} и слабо заметная по {010}.

Морфология индивидов. Правильные, сравнительно хорошо ограненные кристаллы целестина на серных месторождениях имеют небольшую величину. Их размер не превышает обычно нескольких миллиметров в наиболее развитом направлении; в каракумских, среднеазиатских и предкарпатских месторождениях описаны кристаллы размером до 10—15 мм. С увеличением размера кристаллы становятся менее совершенными, расщепляются в сферолиты.

В огранке кристаллов целестина обычно принимают участие всего 11 простых форм: {001}, {011}, {110}, {104}, {102}, {101}, {100}, {010}, {111}, {122}, {210}. Их комбинации и относительная степень развития определяют все многообразие морфологических типов кристаллов целестина (рис. 57, а—у).

Исследования различных авторов показывают, что кристаллы целестина на каждом серном месторождении обладают вполне определенными (типоморфными) обликом и габитусом. Так, для среднеазиатских месторождений характерны удлиненные по [100] призматические кристаллы и очень редко анизометричные, досковидные, уплощенные по [001] и удлиненные в том же направлении, что и призматические. На Средней Волге, кроме указанных, довольно часто встречаются изометричные и удлиненные по [010] кристаллы целестина. Также разнообразны кристаллы в Роздоле (Предкарпатье), но в Немирове и Язове их форма более выдержана — призматическая.

Грани кристаллов целестина обычно несут на себе довольно разнообразную скульптуру роста. Наиболее часто они покрыты штриховкой. На гранях пинакоида {001} штриховка либо параллельна оси [010], либо полицентричная концентрическая, прямолинейная (рис. 58, а, б). На {104} и {102} штриховка чаще всего параллельна оси [010], реже заметны пересекающиеся системы штрихов, параллельные ребрам (104) : (110) и (104) : (110) (рис. 58, в). На {011} мы чаще всего наблюдали штриховку, параллельную оси [010], но у С. К. Крыловой (1936) описана и параллельная [001]. На гранях кристаллов, находящихся в стадии начального расщепления, штриховка становится более резкой, штрихи расходятся веерообразно, грани приобретают ступенчатое строение. Кроме штриховки, иногда удается наблюдать кривые линии очень тонких слоев роста, разбегающихся от генерирующих вершин и ребер и концентрически обрывающихся в середине грани (рис. 58, г). На гранях пинакоида {001} встречаются бугорки роста (рис. 58, д), на гранях призмы {011} — треугольные впадины с глубокими краями.

Кристаллы со следами естественного травления имеют матовые грани. На пинакоиде {010} развиваются системы взаимно перпендикулярных желобков, параллельных осям [001] и [100], с тусклыми внутренними стенками (рис. 58, е), а грани призмы {110} покрываются пунктирной

штриховкой параллельно ребру (110) : (001) (рис. 58, ж). С. К. Крылова (1936) на гранях (102) и (110) средневожских кристаллов наблюдала фигуры травления в виде сферических треугольников (рис. 58, з).

Таким образом, отличительными чертами кристаллов целестина серных месторождений являются: постоянное участие пинакоида {001} в огранке кристаллов, заметное удлинение кристаллов по [100] и редкость изометричных индивидов, тенденция к расщеплению кристаллов.

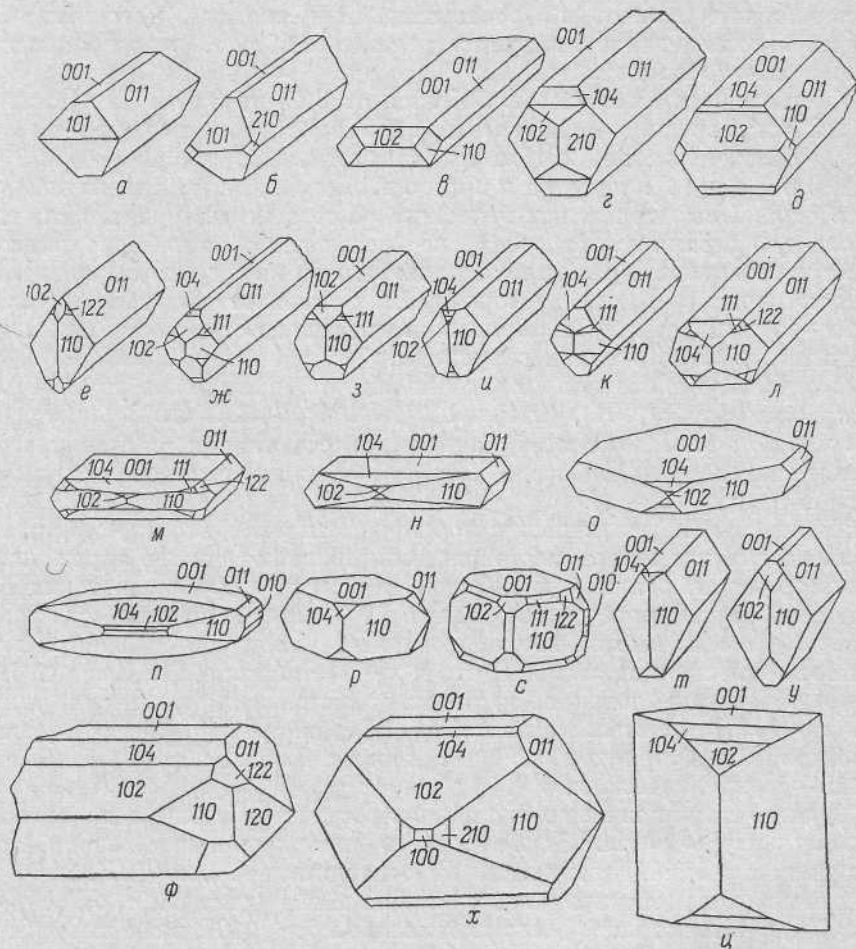


Рис. 57. Морфологические типы кристаллов целестина серных месторождений.

Представляют интерес расщепленные кристаллы целестина, широко распространенные на среднеазиатских, предкарпатских и сицилийских месторождениях. Рассмотрим их более детально, так как онтогенез расщепленных кристаллов изучена недостаточно и продолжает оставаться одной из нерешенных проблем минералогии. На материале из Шорсуйского месторождения мы провели специальное изучение расщепленных кристаллов целестина, результаты которого подробно изложены в одной из наших работ (Юшкин, 1966г).

Расщепление кристаллов начинается в первые моменты их роста и они приобретают форму цветка или веера, расходящегося обычно непосредственно от точки прикрепления кристалла к субстрату (рис. 59, а-л).

Реже расщепление начинается несколько выше точки срастания с субстратом, в этом случае кристалл в нижней части имеет правильную нерасщепленную форму.

Кристаллы расщепляются всегда вдоль первой кристаллографической оси и преимущественно в одном направлении. Плоскость $\{001\}$ отдельных субиндивидов отклоняется от $[100]$ в сторону третьей кристаллографиче-

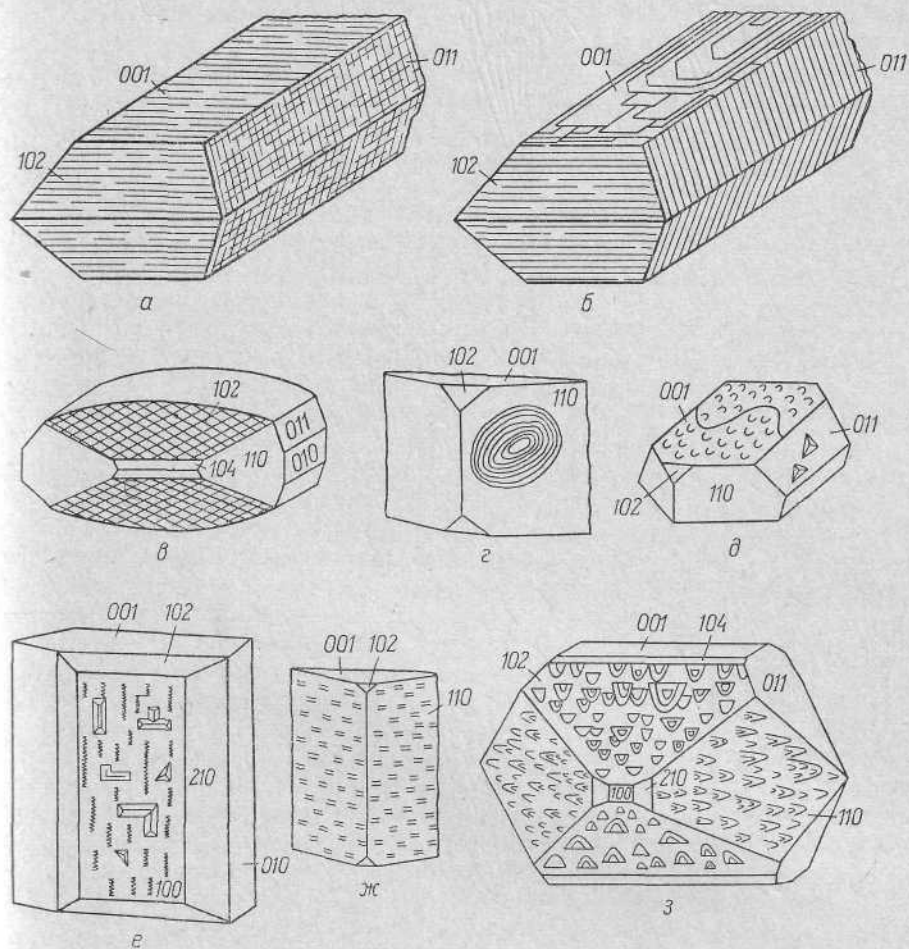


Рис. 58. Скульптуры роста (а—д) и фигуры травления (е—г) на кристаллах целестина из серных месторождений.

ской оси на различные углы, которые достигают иногда 45—50 и даже почти 90°. Расщепление в сторону второй оси незначительно. У слабо расщепленных кристаллов оно либо вообще не фиксируется даже гониометрически, либо двугранный угол между плоскостями $\{010\}$ центрального и крайне отклоненного субиндивида колеблется в пределах от нескольких минут до 1—2°. У сильно расщепленных кристаллов он не превышает 8—10°. Поэтому грани формы $\{101\}$ при расщеплении наиболее сильно меняют свою ориентировку.

Таким образом, расщепленные кристаллы целестина имеют не правильную пирамидальную или конусообразную форму с вершиной в центре расщепления, а сплюснутую, в разрезе близкую к эллиптической. В ряде случаев расщепление можно рассматривать как расщепление в одной

плоскости. Грани боковых субиндивидов, отщепляющихся от центрального, изогнуты внутрь, иногда как бы переломлены. Часто эта изогнутость хорошо видна невооруженным глазом. Интересно, что углы между отдельными субиндивидами не равны и совершенно произвольные (колеблющиеся в пределах от нескольких минут до нескольких градусов) для образ-

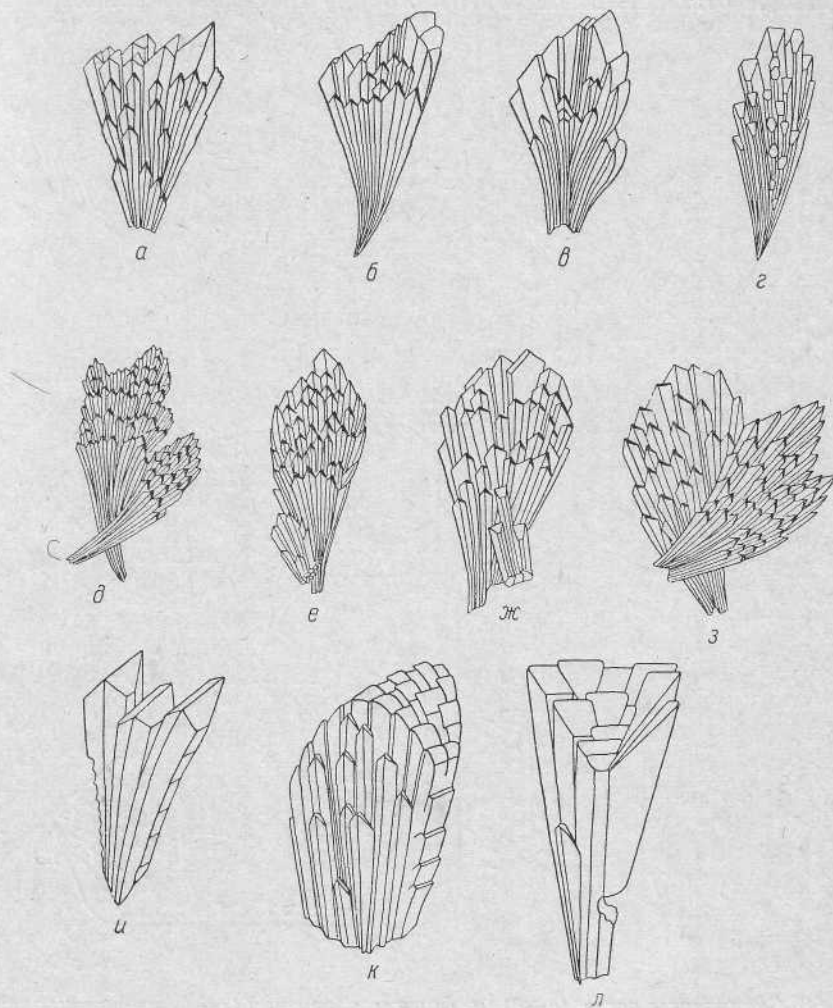


Рис. 59. Зарисовки расщепленных кристаллов целестина из Шорсу. Увел. 5.

цов целестина из различных полостей, но приблизительно равны для одного и того же кристалла, т. е. угол между центральным и первым отклоненным субиндивидом равен углу между первым и вторым, вторым и третьим субиндивидами и т. д. Конечно, это равенство лишь грубое, но отклонения не превышают 10 абс. % величины угла. Также приблизительно равны углы расщепления и на кристаллах одной и той же друзы, но, как подчеркивается еще раз, они не равны на кристаллах из разных участков месторождения.

Расщепленные и нерасщепленные кристаллы целестина были исследованы рентгенографическим методом Лауэ. На лауэграмме расщепленного

кристалла выявляется типичная картина астеризма пятен, выражающаяся в вытягивании их в виде лучей по системе дуговых линий монокристалла. Разделение растянутых пятен на отдельные мелкие штрихи указывает на то, что расщепленный кристалл разделяется на множество отдельных субмикроскопических блоков, несколько дезориентированных и смещенных относительно друг друга на малые углы.

Астеризм пятен на лауэграмме нерасщепленного кристалла выражен значительно слабее, но он есть и доказывает зачатки расщепления даже в довольно хорошо ограниченном кристалле.

Спектральный полуколичественный анализ показывает закономерное увеличение как общего содержания второстепенных примесей, так и содержания отдельных элементов-примесей с увеличением степени расщепления кристаллов. При этом увеличивается не только содержание изоморфных примесей (Са и Ва), но и содержание элементов, связанных с захватом минеральных включений (Si, Al, Mg, Mn, Cu).

Д. П. Григорьев (1961) указывает, что побудительные причины к расщеплению бывают разные: секториально поглощаемые примеси, вызывающие расширение или сужение тех или иных кристаллических плоскостей, термические натяжения, посторонние частицы, попадающие на грани кристалла.

Почти все исследователи, изучавшие процесс расщепления на природном материале — кристаллах минералов, считают одной из основных причин расщепления наличие примесей — изоморфных или механических (Петрунь, 1958; Григорьев, 1961; Куликов и Мокиевский, 1960, и др.). Основанием для таких предположений служит закономерное возрастание содержания примесей с увеличением степени расщепления.

Увеличение содержания примесей происходило и при росте кристаллов целестина. Однако в нашем случае вряд ли можно считать причиной расщепления изоморфные примеси. Оптическая и структурная идентичность целестина расщепленных и нерасщепленных кристаллов указывает на весьма незначительный рост содержания изоморфных примесей. В то же время мы знаем немало примеров, когда прекрасно ограниченные кристаллы целестина построены из SrSO_4 со значительной примесью Са и Ва. Рост содержания механических примесей весьма ощутимый и особенности микростроения расщепленных кристаллов иллюстрируют роль в процессе расщепления именно посторонних механических частиц.

В шлифах и иммерсионных препаратах видно, что расщепление кристалла начинается с зоны, фиксированной большой массой мельчайших включений. Каждая следующая зона включений отклоняет уже отщепленные волокна на больший угол относительно центрального волокна (рис 60). Вместе с этим заметно увеличивается и количество отщепленных субиндивидов. В нерасщепленных кристаллах количество механических примесей, заметных под микроскопом, незначительно, чаще всего они вообще отсутствуют.

Механизм расщепления следующий. В какой-то момент роста кристалла происходит массовое оседание механических частиц на его растущие грани. В данном случае это глинистые частицы — муť, приносимая минералоотлагающими растворами. Периоды привноса муťи, видимо, сезонные, так как на том же месторождении в современном минералообразовании мы наблюдаем концентрические нарастания на стенки горных выработок чистого и загрязненного механическими примесями кальция, загрязненные концентраты которого откладывались в летнее и весеннее время года (Скиба и Юшкин, 1961).

Механические включения с их неоднородной, шероховатой, трещиноватой поверхностью, сложной формой и широкими колебаниями размеров и радиусов кривизны поверхности оказывают возмущающее действие на

слои окружающего раствора, вызывая адсорбцию растворенного вещества их поверхностью и значительно облегчая возникновение новых зародышей. Оседая на поверхности включений, зародыши увеличивают их размер, придавая им более правильную форму шариков, которые «расклинивают» решетку растущего кристалла по принципу блокования (Григорьев, 1961), создавая зону деформации на уровне включения. Это может произойти лишь в том случае, если кристаллизационная сила минерала в данных условиях слишком велика, чтобы захватить включение, обрастая его, а скорость роста кристалла очень большая. Охватывающие включение элементарные слои быстро нарастают, давят на него с двух сторон и

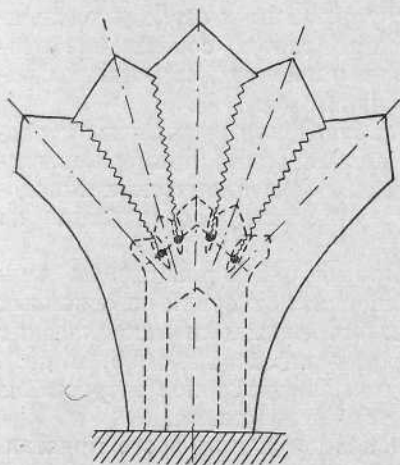


Рис. 61. Схема расщепления кристаллов посторонними частицами (разрез).

под действием собственной кристаллизационной силы изгибаются сами. Упругие деформации при росте изогнутых слоев кристаллического вещества на включениях и механизм возникновения краевых дислокаций при росте на включениях детально разобраны Н. Н. Сиротой (1962). В случае расщепления эти деформации переходят в пластические, идут дальше, а не затухают в ближайших к включению слоях.

Идеализированная схема расщепления кристалла приведена на рис. 61. Она усложняется тем, что механические частицы оседают не в одно мгновение, а в какой-то более длительный период роста и расщепление происходит не на одном, а на множестве уровней, составляющих в общем широкую деформированную зону.

Равенство углов между осями субиндивидов одного и того же кристалла, описанное выше, можно объяснить одинаковой величиной механических частиц, оседавших на его грани. Грани $\{101\}$, образующие с направлением наибольшей скорости роста наиболее крутые углы и относительно хорошо развитые, являются самыми благоприятными для образования центров расщепления, чем и обусловлена особенность расщепления кристаллов португальских целестинов в одном направлении.

Нередко расщепленные кристаллы целестина имеют зональное строение, причем зоны роста фиксируются скоплениями механических примесей (рис. 60, см. в конце книги). Каждая из зон усиливает расщепление кристалла, образуя субиндивиды второго и более высоких порядков и придавая кристаллу сложнодендритовое строение. Конец каждого отщепленного субиндивида служит как бы центром роста нового расщепленного кристалла.

Входящие углы, образующиеся при расщеплении на гранях кристалла как отрицательные формы, зарастают очень быстро, поэтому расщепленные кристаллы и имеют оригинальную форму клиньев, зубьев, цветков, розеток.

Расщепленные кристаллы при изменении условий минералоотложения иногда обрастают веществом, вновь превращаясь в монокристалл, но с несовершенным ядром. Это хорошо видно на зональных кристаллах из Роздола, снимки которых приведены Е. К. Лазаренко и М. М. Сливко (1958).

Морфология агрегатов и их онтогенез. Правильные, хорошо ограненные кристаллы целестина образуют друзы на стенках

минерализационных полостей и остаточных пустот в их минеральном выполнении.

Расщепленные кристаллы целестина при их совместном росте образуют ряд интересных групповых агрегатов, главное место среди которых принадлежит сферолитам.

Расщепленный кристалл уже сам по себе является сектором сферолита третьего рода (по Д. П. Григорьеву, 1961). Процесс расщепления одного

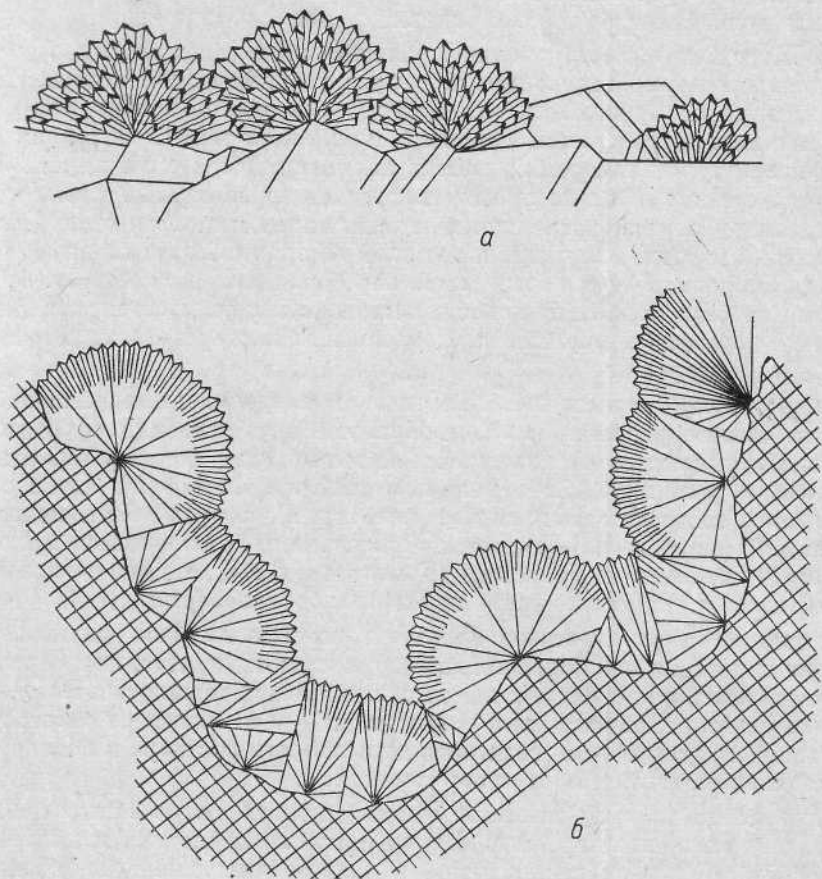


Рис. 62. Сферолиты целестина на кристаллах серы (а) и строение сферолитовой корки (б). Шорсуйское месторождение.

конца кристалла может дойти до такой степени, что кристалл превратится в половину сферолита. Правда, такие образования встречаются редко. Чаще всего сферолиты целестина на месторождении Шорсу образуются в результате срастания расщепленных кристаллов, точнее при росте их из одного центра. Определяющая роль в радиальной ориентировке отдельных секторов сферолита, представленных расщепленными кристаллами, принадлежит геометрическому отбору. На рис. 60 четко видно, что сфотографированная часть сферолита состоит из двух элементарных секторов, из двух расщепленных кристаллов. Таким образом, наиболее совершенные сферолиты целестина Шорсу представляют собою промежуточный тип между сферолитами второго и третьего рода, по Д. П. Григорьеву.

Форма сферолитов редко является правильной шарообразной, грубо ее можно характеризовать как эллипсоид вращения (рис. 62, а).

Сферолиты часто срастаются в сферолитовые корки, покрывающие стенки пустот (рис. 62, б) и построенные по принципу геометрического отбора. Поверхность корок имеет характерное бугристое строение с полигональными прямолинейными границами между отдельными сферолитами. Выступающие над поверхностью сферолита кристаллические головки отдельных субиндивидов придают ей игольчатое строение. Гладкая блестящая поверхность, характерная для сферолитов арагонита серных месторождений, для сферолитов целестина не характерна, что связано с особенностями кристаллографической ориентировки субиндивидов.

На Шорсуйском месторождении расщепленные кристаллы и сферолиты представлены двумя генерациями, период геохимической истории между которыми характеризовался отложением самородной серы, покрывшей агрегаты первой генерации довольно мощной коркой кристаллов серы. Сферолиты второй генерации растут на поверхности этой корки. Очень часто они зарождаются на просовывающихся через серную корку концах субиндивидов ранних расщепленных кристаллов или сферолитов, служащих центрами роста для индивидов новой генерации. Происходит кристаллизация сферолита «через отверстие в перегородке», описанная А. В. Шубниковым (1935). Вероятно, подобный генезис имеют и ветвистые дендритовидные агрегаты целестина на Роздольском месторождении, описанные Б. И. Сребродольским (1962).

Распределение кристаллов целестина в пределах минерализационной полости обычно равномерное. Они образуют друзовые или сферолитовые корки, покрывающие стенки полостей и имеющие на всем протяжении одинаковую толщину. Но в ряде полостей отмечено очень четкое проявление силы тяжести, зафиксированное как в распределении целестина, так и в форме агрегатов. По таким образованиям, являющимся минералогическими отвесами и уровнями (Григорьев, 1948), можно восстановить вертикаль и горизонталь времени минералообразования.

Одним из таких агрегатов являются «присыпки» расщепленных кристаллов целестина на обращенных вверх гранях кристаллов серы. Они встречены всего в нескольких полостях, но имеют большое значение. Необходимое условие образования «присыпок» — это массовое образование зародышей во всем объеме заполняющего полость раствора и последующее их оседание под действием силы тяжести.

Минералогическими отвесами могут служить встреченные в Шорсу и Туюнтау натечные агрегаты мелкозернистого целестина в виде нитей, занавесей, небольших сталактитов, в разрезе имеющие концентрически-зональное строение с нормальной ориентировкой микроскопически тонких игольчатых кристаллов. Строение натечных корок указывает на их кристаллизационный рост.

В больших карстовых пустотах на стенках встречаются корки, нижняя граница которых строго горизонтальна и отмечает уровень стояния раствора. Выше уровня раствора, в условиях стекания его по стенкам пещеры, отлагался целестин в виде натечных агрегатов. Ниже уровня, где стронцийсодержащие растворы разбавлялись заполнявшей полость водой, целестин не отлагался вообще и из разбавленного раствора вырастали крупные кристаллы самородной серы.

Довольно широко распространены на месторождении оригинальные тонкие горизонтальные пленки и перегородки, сложенные мелкозернистым целестином. Они образовались в результате кристаллизации целестина на поверхности раствора (Юшкин, 1963а) и отмечают уровень стояния его в минерализационной полости. Полости, выполненные такими перегородками, имеют лестничное строение. Обычно целестиновые пленки покрыты сферолитами и розетками расщепленных кристаллов.

Барит ассоциирует с самородной серой значительно реже, чем целестин. Так, он не встречен ни на одном из месторождений Среднеазиатской и Восточноевропейской сероносных провинций. Только месторождения Средиземноморской провинции, особенно предкарпатские, отличаются постоянным присутствием парагенного сере барита. В верхних горизонтах Роздола серные руды содержат значительно больше барита, чем целестина, в Немирове встречаются участки, почти полностью сложенные баритом. Широко представлен он в Язове, ряде польских месторождений, встречается в некоторых месторождениях Италии, в том числе в Сицилии, например в Ракальмутто. В осеренных кенпроках соляных куполов побережья Мексиканского залива барит присутствует в очень незначительных количествах.

Минералогия барита, особенно барита предкарпатских месторождений, изучалась рядом исследователей (Бобровник, 1958; Брандыбура, 1961; Сребродольский, 1962, 1964; Бобровник и Сребродольский, 1965; Mogańwiecki i Domaszewska, 1957, и др.), их материалы легли в основу данного описания.

Химический состав и физические свойства. Бариты серных месторождений характеризуются незначительным содержанием изоморфных примесей стронция и кальция. Сумма SrO и CaO в них редко превышает 1%, соотношение между этими компонентами в большинстве анализов примерно 1 : 1 (табл. 17). В сотых долях процента присутствует MgO, часто обнаруживаются компоненты (SiO₂, Fe₂O₃, Al₂O₃), связанные с посторонними минеральными включениями. Элементами-микропримесями, содержащимися в тысячных долях процента, по данным спектральных анализов являются натрий, титан, марганец, медь. Бариты из Немировского месторождения отличаются присутствием свинца (сотые доли процента).

Цвет барита молочно-белый, грязновато-серый, светло-коричневый, нередко бесцветные водяно-прозрачные кристаллы. Наиболее обычны коричневатые тона окраски, распределяющейся зонально и секториально. На свету окраска постепенно исчезает, но при нагревании, наоборот, сгущается (Брандыбура, 1961). Природа коричневой окраски не выяснена, но по данным спектральных анализов в окрашенных кристаллах на порядок больше железа, чем в бесцветных; в то же время суммарное содержание микропримесей заметно понижено. Б. И. Сребродольский (1964) связывает коричневую окраску баритов с присутствием битумов.

Удельный вес и показатели преломления (табл. 17) ближе к теоретическим значениям у коричневых кристаллов барита, чем у бесцветных и молочно-белых. Параметры элементарной ячейки близки к параметрам чистого BaSO₄: $a_0 = 5.45 \pm 0.01$, $b_0 = 7.21 \pm 0.06$, $c_0 = 8.798 \pm 0.053$ (Брандыбура, 1961).

Морфология индивидов. Детально изучена лишь морфология кристаллов барита в серных месторождениях советского Предкарпатья (Брандыбура, 1961; Сребродольский, 1962, 1964). В их огранке принимают участие грани простых форм {001}, {110}, {011}, {010}, {104}, {102}, {101}, {100}, {111}, {112}, {120}, {122}, комбинации которых и относительная степень развития определяют габитусные типы кристаллов (рис. 63).

На Роздольском месторождении широко распространены призматические кристаллы, удлиненные по [100] (рис. 63, а, б). Лишь незначительно преобладают над ними таблитчатые, преимущественно толстотаблитчатые (рис. 63 г—ж), реже тонкотаблитчатые (рис. 63, з, и, н, о). Они сплюснуты по [001] и обычно также удлинены по [100]. В Немирове призматические

Химический состав баритов из серных месторождений Предкарпатья и Сицилии

Окислы	Роздолское			Немировское		Оцицы (польское Предкарпатье)	Ракальмутто (Сицилия)	Чистый BaSO ₄
	коричневые табличчатые кристаллы	бесцветные призматические кристаллы		бесцветные пластинчатые кристаллы	молочно-белые пластинчатые кристаллы			
BaO	62.27	63.87	60.12	62.86	62.22	63.86	65.06	65.70
SrO	0.42	0.32	0.58	0.51	0.37	—	0.17	—
CaO	0.38	0.46	2.46	0.50	0.28	1.10	0.25	—
MgO	0.05	0.05	0.06	0.06	0.05	—	—	—
SO ₃	35.50	34.79	35.92	35.39	34.88	33.24	34.51	34.30
CO ₂	—	—	—	—	—	0.83	Сл.	—
SiO ₂	1.63	0.69	—	0.92	—	—	—	—
R ₂ O ₃	0.20	0.34	0.26	0.24	0.34	—	—	—
П. п. п.	0.08	0.06	—	—	—	—	0.11	—
Сумма	100.53	100.58	99.78	100.48	98.14	99.03	100.10	100.00
Удельный вес	4.487	4.407	4.386	—	4.412	—	—	4.50
n_g	1.648	1.642	1.650	—	1.643	—	—	1.648
n_p	1.636	1.631	1.638	—	1.630	—	—	1.636
$n_g - n_p$	0.012	0.011	0.012	—	0.013	—	—	0.012
2V	38°00'	43°00'	39°00'	—	41°30'	—	—	37°30'
Цитируемый автор.	Б. П. Сребродольский (1962, 1964).		В. М. Брандыбура (1961).	Б. П. Сребродольский (1962, 1964).		А. Morawiecki i T. Domaszewska (1957).	Дж. Дэна и др. (1951).	

Гипс всегда присутствует в рудах серных месторождений, среднее содержание его в отдельных месторождениях может достигать 15—17% (Гаурдакское, Водинское и др.). Однако большая часть гипса либо принадлежит не замещенным реликтам гипсоангидритовых тел, либо образовалась в результате сернокислотного выветривания. Доля парагенного самородной сере гипса ни на одном из месторождений не превышает 1—2%.

Может быть выделено два типа парагенного самородной сере гипса (Юшкин, 1964а): 1) гипс, образовавшийся при перекристаллизации вмещающих серу гипсоангидритов сероотлагающими растворами и отделяющий серные руды от вмещающих гипсов и их реликтов и 2) гипс, отложившийся вместе с самородной серой в минерализационных полостях. Распространение второго типа более ограничено.

Имеются многочисленные химические анализы гипсов обоих типов (Изергин, 1930; Дромашко, 1956; Сребродольский, 1962, и др.), которые мы не считаем целесообразным приводить здесь, так как состав гипса почти не отличается от теоретического. Содержание изоморфных примесей очень незначительно: SrO — до 0.10, BaO — до 0.01, MgO — до 0.03—0.05%, другие компоненты не обнаружены. Спектральными анализами обнаруживаются элементы-микропримеси: алюминий, кремний, титан, ванадий, марганец, железо, изредка медь, содержащиеся в сотых и тысячных долях процента. В соответствии с химическим составом очень близки к теоретическим значениям оптические и физические константы.

Кристаллы гипса имеют обычно пластинчатый облик, реже удлиненный призматический. Они очень просты по огранке и образованы всего тремя формами $\{010\}$, $\{110\}$ и $\{111\}$. Иногда встречаются двойники по $\{100\}$ в виде «ласточкиного хвоста».

Гипс второго типа, кристаллизующийся в минерализационных полостях, обычно отлагается вместе с целестином. Его кристаллики размером до 10—12 мм принимают участие в формировании полиминеральных гипс-целестин-серных друз. Иногда он встречается в виде сталактитов на кровле пустот, перекристаллизованных в метельчатые, как бы расщепленные монокристаллы.

При перекристаллизации вмещающих серные залежи гипсоангидритов образуются зонки сахаровидного гипса, более крупнозернистого, чем первичный. Структура его неравномернозернистая — в среднезернистую массу вырастают крупные (до 10—15 см) пластинчатые монокристаллы «гипсового шпата», бесцветные, водяно-прозрачные. Последние очень часто содержат включения кристаллической серы, распределяющиеся либо по плоскостям спайности, либо неравномерно. Подобные образования «гипсового шпата» описаны на всех серных месторождениях (Юшкин, 1964а; Яковлева и Юшкин, 1962; Сребродольский, 1962, и др.). Они обязаны своим происхождением перекристаллизации гипсов с постепенным укрупнением индивидов. В процессе перекристаллизации происходит самоочистка гипса от посторонних примесей, но примерно на порядок повышается содержание изоморфных (стронция и бария), привносимых сероотлагающими растворами. Суммарный изотопный состав кристаллизационной воды перекристаллизованного гипса отражает усредненный состав воды первичного гипса и сероотлагающих растворов (Юшкин, 1964а).

* * *

В кепроках соляных куполов побережья Мексиканского залива в единичных зернах встречается англезит — $\text{Pb}[\text{SO}_4]$, но какие-либо дополнительные сведения о нем в литературе не приводятся. В рудах многих

месторождений присутствует ярозит — $KFe^{3+}[(OH)_6(SO_4)_2]$. Вероятно, основная часть его образовалась в результате окисления серных руд и только в зоне окисления сульфидных месторождений этот минерал можно считать парагенным самородной сере.

Г л а в а IX

МАЛОРАСПРОСТРАНЕННЫЕ МИНЕРАЛЫ

Описанные в предыдущих главах карбонаты и сульфаты составляют основную часть парагенезиса самородной серы в ее экзогенных месторождениях. Минералы других классов (сульфиды, окислы, фториды, хлориды, фосфаты, ванадаты, бораты, силикаты) присутствуют в весьма незначительных количествах. Они обычно составляют менее 1% общего объема эпигенетической минерализации, редко образуя более высококонцентрированные скопления. Поэтому мы даем лишь краткую характеристику малораспространенным минералам и опускаем описание встречающихся эпизодически, сведения о которых очень скудны.

СУЛЬФИДЫ

П и р и т — FeS_2 . Обнаружен на всех серных месторождениях, но составляет ничтожную часть серных руд. Обычно встречается в виде мельчайших кристалликов (не более 2—3 мм) кубического, реже кубооктаэдрического габитуса и неправильной формы зерен, иногда пылевидных. Химический состав близок к теоретическому. Спектральными анализами в переменных количествах (от процентов до тысячных долей процента) постоянно обнаруживаются микропримеси алюминия, магния, кальция, кремния, марганца, титана, бария, никеля, меди. Для гаурдакского пирита, кроме этих элементов, характерны Sr, Zn, Cr, Mo, Co, V, для роздольского — Zn, V, Zr, La, для шорсуйского — следы Be. Цвет лагунно-желтый, часто поверхность кристаллов покрыта бурными окисными пленками.

Кристаллы пирита нарастают в виде друз и зернистых корочек на стенках пустот в сероносных известняках и мергелях. Часто небольшие пустотки выполнены пиритом нацело, образуются сплошные скопления размером до 4—5 см (Водинское и Роздольское месторождения). В Шорсу встречены корочки пирита, покрывающие поверхность серно-кальцитовых друз. На них в свою очередь нарастают сферолиты целестина, содержащие в основании тонкорассеянные включения пирита. Б. И. Сребродольский (1962) описал на Роздольском месторождении натечные агрегаты пирита, представленные небольшими сталактитами, гроздьями и почками. Им же отмечено наличие в серных рудах Роздола мельниковит-пирита, образующего неправильные скопления в виде синевато-черной сажистой слабомагнитной массы.

М а р к а з и т — FeS_2 . Встречен в трускавецких месторождениях (На Липках, Померки) в виде радиальнолучистых зональных образований и корочек на зернах пирита (Лазаренко, 1947; Лазаренко и др., 1962).

Г а л е н и т — PbS . Описан в сероносных кепроках соляных куполов побережья Мексиканского залива (Barnes, 1933; Brown, 1931; Goldman, 1952), где он встречается в виде отдельных кристалликов вместе с пиритом и сфалеритом. Но особенно характерен галенит для трускавецких место-

рождений, особенно для месторождения На Липках, где количество галенита местами достигает 30% и руды считаются галенитовыми. Изредка образует мелкие (несколько миллиметров) октаэдрические кристаллики на стенках пустот, а обычно тонко пропитывает глинистую вмещающую породу, вместе с гипсом образует прожилки в песчаниках, встречается в виде включений в кристаллах самородной серы. Содержит примеси Zn, Ca, Cd, Fe, Co, Si, Al (проценты), As, Cr, Ti, Mn (сотые доли процента) и следы Ag, Zr, Ba, Ni. Удельный вес 7.1, твердость 72-74 кГ/мм² (Лазаренко, 1947; Лазаренко и др., 1962).

С ф а л е р и т — (Zn, Fe)S. Так же как и галенит достоверно описан лишь в сероносных кепроках соляных куполов Техаса и Луизианы и в трускавецких месторождениях. В последних он представлен скрытокристаллической разновидностью — брункитом, образующим неправильной формы землистые скопления, гнезда, прожилки, натечные зональные агрегаты. Химический состав (Zn — 65.56, Fe — 0.58, Cd — 0.76, Mn — 0.08, S — 33.02%, сотые и тысячные доли процента As, Co, Ca, Si, Ni, Al, Mg) близок к теоретическому составу сфалерита. Удельный вес 2.78—3.06, твердость 193—236 кГ/мм². Цвет белый, кремово-желтый, реже коричневый до черного (Лазаренко, 1947; Лазаренко и др., 1962).

Г а у э р и т — MnS₂. В СССР встречен лишь в Роздольском месторождении, где детально изучался Б. И. Сребродольским (Сребродольский и др., 1959; Сребродольский, 1962). Установлен также в Сицилии (Раддуза) в сероносной глине, в Чехословакии (Калинка близ Нойзола) в трахите вместе с гипсом, серой и реальгаром, в осерненных кепроках соляных куполов Биг-Хилл и Хай-Айленд на побережье Мексиканского залива (США). Во всех месторождениях образует либо равномерную густую вкрапленность в сероносных глинах и известняках, либо гнездообразные стяжения до 5 см в поперечнике. Реже кристаллы гауэрита свободно нарастают на стенки каверн. Габитус кристаллов преимущественно октаэдрический, причем кристаллы из Раддузы достигают величины в 50 мм по ребру октаэдра. Для Роздола характерны кубооктаэдрические и тригонтриоктаэдрические кристаллы. Состав роздольского гауэрита: Mn — 46.14, Fe — 0.58, S — 53.16, SiO₂ — 0.68, Zn — 0.34, H₂O — 0.49%, микропримеси — Mg, Al, Cu, Pb, Ni, Sr, Cr, Ca, Ti, Ag (Сребродольский и др., 1959). Общее содержание примесей в гауэрите из Калинки около 0.16% (нерастворимый остаток), гауэрит из Раддузы содержит 0.03% Fe и 0.16 SiO₂. По гауэриту развиваются псевдоморфозы родохрозита, манганокальцита, кварца (Роздольское месторождение).

Кроме описанных сульфидов, в сероносных кепроках Техаса и Луизианы эпизодически встречаются ковеллин, халькозин, энаргит, реальгар, патронит.

ОКИСЛЫ

Класс окислов на эндогенных серных месторождениях представлен в основном окислами кремния — кварцем и его минеральными разновидностями — халцедоном, кварцином, опалом, лютецитом, меланофлогитом. Соотношения между этими разновидностями, как и общее содержание окислов кремния, в различных месторождениях неодинаковы.

К в а р ц — SiO₂. Встречается в серных рудах всех основных серных месторождений, но наиболее обычен в месторождениях Предкарпатья, Италии и Сицилии. Он образует мелкие (от 0.02 до 3 мм) довольно правильные водяно-прозрачные кристаллики, иногда собранные в небольшие друзы. Они нарастают на стенки пустот вместе с кальцитом, на кристаллы кальцита, целестина, образуют щетки на стенках остаточных полостей в скоплениях халцедона и кварца. Наблюдается, что кристаллы кварца,

как и вообще любого парагенного сере кремнезема, концентрируются преимущественно у подошвы серных залежей.

Халцедон — SiO_2 . Представлен несколько шире кварца, но число месторождений, в которых встречается именно в парагенезисе с серой, а не в зоне окисления, ограничено. На месторождении Туянтау (Средняя Азия) халцедон образует гнездообразные включения в серооносном известняке, корочки и сталактитоподобные образования на стенках минерализационных полостей. Иногда образует псевдоморфозы по целестину, который в свою очередь псевдоморфизует раковины устриц. При этом сохраняется первичная форма раковины, а халцедон, слагающий псевдоморфозы, имеет радиальнолучистое строение. Игольчатые субиндивиды, удлиненные перпендикулярно [0001], расходятся радиально от центра раковины и заканчиваются характерными для кристаллов целестина головками (Уклонский, 1940). В рудах Шорсу и Чангыртапа (Средняя Азия) халцедон встречается лишь в виде округлых концентрически-зональных зерен. На средневожских месторождениях часто выполняет центральные остаточные пустоты в серно-кальцитовых телах, образуя сплошные выделения размером до 3 см в поперечнике (рис. 64, см. в конце книги). В Предкарпатье халцедон обнаружен лишь на одном месторождении, где изредка образует очень мелкие (не более 0.2 мм) бледно-голубые сферолиты, сплошной корочкой покрывающие поверхность кристаллически-зернистой серы (Сребродольский, 1962). На серных месторождениях Сицилии и Италии встречается довольно часто (Stutzer, 1911), так же как и в осерненных кепроках соляных куполов Техаса и Луизианы.

Кварцин — SiO_2 . Распространен еще шире, чем халцедон, от которого отличается положительным удлинением (по оси *c*). Особенно характерен для Роздольского месторождения, где детально изучался Б. И. Сребродольским (1962) и А. И. Шайнюк (1965). В нижних горизонтах месторождений, вблизи контакта с подстилающими гипсоангидритами, кварцин образует сплошные выделения синевато-серого цвета, иногда с мелкими пустотками, стенки которых инкрустированы кристалликами кварца, а иногда и серы. Под микроскопом видно, что сплошная масса кварцина сложена мелкими (до 0.2 мм) сферолитами, плотно примыкающими друг к другу и сцементированными мелкозернистой кремнистой массой. Иногда встречаются тонкие (0.5 мм) поперечноволоконистые прожилки кварцина с толщиной волокон менее 0.005 мм.

В верхних горизонтах месторождения кварцин образует довольно крупные (до 20 см) включения и мелкую вкрапленность в известняках и минеральном выполнении полостей. Включения сложены зернами размером 0.3—2 мм, являющимися псевдоморфозами полного и неполного замещения по кристаллам и сросткам кристаллов целестина. Цвет их светло-серый, серовато-кремовый, иногда почти белый. Внутреннее строение радиальноволоконистое, листоватое, параллельноволокнистое, спутанноволокнистое, псевдорешетчатое, образованное системами пересекающихся в двух направлениях волокон. Б. И. Сребродольский (1962) описал псевдоморфозы кварцина по гауэриу. Возможно, что образование псевдоморфоз связано с окислением руд.

Лютецит — SiO_2 . С удлинением волокон перпендикулярно [1011] отмечен в виде очень редких мелких радиальнолучистых стяжений в рудах Водинского месторождения на Средней Волге.

Опал — $\text{SiO}_2 + aq$. Широко распространен на серных месторождениях, особенно находящиеся в условиях аридного климата, но основная масса его обязана своим происхождением процессам сернокислотного выветривания серных руд и сосредоточена в зоне окисления. Достоверно парагенным самородной сере можно считать опал, встреченный в неизмененных рудах Гаурдака, ряда средневожских и сицилийских место-

рождений. Чаще всего он представлен округлыми стяжениями белого цвета диаметром менее 1 мм с показателем преломления $n=1.450-1.455$ (± 0.002). На руднике Гессолупга в Сицилии опал образует маленькие сталактиты и натечные корки темно-бурого цвета, бурая окраска обусловлена примесью битуминозного вещества.

Меланофлогит — SiO_2 . Обнаружен лишь в Сицилии, на месторождениях Ракальмутто и Леркара. Он образует кубические кристаллики и мелкозернистые корки на кристаллах серы, кальцита, целестина. Чистые кристаллы бесцветны, но чаще всего окрашены органическим веществом в бледно-желтый и красновато-бурый до черного цвет. Распределение органического пигмента зональное и секториальное. Химически чистый меланофлогит не встречается, почти всегда он содержит примеси: SO_3 — 5.60—7.20, SrO — до 2.80, Fe_2O_3 — 0.29—0.75, H_2O — 0.81—2.86, C — 1.20—1.33% (Stutzer, 1911; Уклонский, 1940). Удельный вес 1.99—2.052, $n=1.425-1.467$, часто аномально анизотропен.

ФТОРИДЫ И ХЛОРИДЫ

Флюорит — CaF_2 . В парагенезисе с самородной серой встречается на Гаурдакском месторождении (Средняя Азия), на некоторых месторождениях Средней Волги, на Большепатокском серопроявлении в Северном Приуралье, в кепроках соляных куполов Хатанги (Петров, 1955; Коган, 1960; Юшкин, 1962а). За рубежом известен на ряде месторождений Франции (Lacroix, 1897). На Гаурдакском месторождении содержание флюорита на некоторых участках достигает 31.78%, но невооруженным глазом он не виден, как так образует тонкую рассеянную вкрапленность в рудах с размером кубических кристалликов около 0.01 мм. Цвет фиолетово-черный. На Большепатокском месторождении он приурочен к кальцитовым зонам кальцитово-серных прожилков и гнезд, образуя в кальците либо гнезда размером до 30 мм, либо идиоморфные вкрапленники кубических кристаллов до 10 мм по ребру. Окраска меняется от светло-фиолетовой до темно-фиолетовой. Показатель преломления $n=1.435(\pm 0.002)$. Спектральными анализами обнаруживаются микропримеси: алюминия, магния, натрия — 0.0%, кремния, железа, титана, меди, лантана, бария, лития — 0.00%, марганца 0.000%, никеля, циркония — следы.

Селлит — MgF_2 . На серных месторождениях чрезвычайно редок. В парагенезисе с серой, флюоритом и целестином встречается в небольших серопроявлениях среди залежей ангидрита в Савойе, Пезеи, Лаваль де Тине, Шадоне и в сероносной морене ледника Жербулас у Мутье (Франция), в валунах ангидритовых пород (Lacroix, 1897). В подобной же ассоциации описан в Блайхероде (ГДР). Образует мелкие призматические по [001] кристаллики, как правило, бесцветные. Оптически положительн; $n_e=1.383$, $n_o=1.378$, $n_e-n_o=0.005$.

Галит — NaCl . Вследствие легкой растворимости неустойчив и поэтому очень редок. В осушенных минерализационных полостях Шорсуйского месторождения образует небольшие, до 5—7 см длиной, трубчатые сталактиты, растущие на друзах серы. В пустотах Трускавецкого месторождения встречается в виде крупных (до 2 см по ребру) кубических кристаллов, загрязненных битумами и несущих следы растворения. Отрицательные кристаллы галита встречаются в рудах почти всех месторождений.

ОРГАНИЧЕСКИЕ МИНЕРАЛЫ

Органические минералы не только содержатся в виде дисперсных включений в кристаллах серы, но и образуют мономинеральные скопления в минерализационных полостях. Твердые, жидкие и газообразные битумы

известны на всех серных месторождениях, иногда их количество настолько велико, что становится целесообразной их попутная добыча. Чаще же содержание битумов в серных рудах не превышает 1—2%.

Синтезируя данные по распространению и составу органических минералов в экзогенных месторождениях самородной серы, можно подметить следующие закономерности.

1. Органические минералы являются постоянными спутниками серы, что несомненно отражает их генетическую связь.

2. Любые органические соединения, встречающиеся на серных месторождениях, характеризуются повышенным, часто до предельного, содержанием серы.

3. Органические минералы серных месторождений представляют собою либо продукты анаэробного окисления нефти (являются членами ряда нефть → мальты → асфальты → асфальтиты), либо продукты дегазации нефти, сопровождающейся кристаллизацией высокомолекулярных соединений (озокерит).

4. Характер битумов, принимающих участие в выполнении минерализационных полостей, сходен с характером битумов, захваченных кристаллами серы в процессе их роста (см. гл. II).

5. Появление в ряде месторождений оксикеритов и гуминокеритов (Кара-Кумы, Гаурдак), а также хорсаных озокеритов (верхние горизонты Шорсу) связано с дополнительным субаэральным выветриванием продуктов анаэробного окисления нефти.

Г л а в а X

ЗОНАЛЬНОСТЬ СЕРНЫХ ТЕЛ И ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬ ОТЛОЖЕНИЯ МИНЕРАЛОВ

Зональность серных тел более или менее четко выражена лишь в месторождениях метасоматического типа, для других типов месторождений характерно постоянное уменьшение содержания серы к периферии тел без заметного изменения характера минерализации. Устанавливается три типа зональности: а) зональность по простиранию и падению залежей; б) зональность по мощности залежей; в) зональность многостадийного минералообразования в минерализационных полостях.

Зональность по простиранию и падению более характерна для наклонных залежей серы, резкость ее усиливается с увеличением крутизны падения. От периферии залежей к центру последовательно выделяются следующие три основные зоны: 1) гипсовая (вмещающие серную залежь гипсы или гипсоангидриты с неизменной седиментационной структурой); 2) серно-гипсовая (сахаровидные перекристаллизованные гипсы с кристаллами «гипсового шпата» и с постепенно усиливающейся вкрапленностью серы); 3) целестин-кальцит-серная (собственно сама серная залежь с характерным для нее парагенезисом минералов).

Ширина серно-гипсовой зоны, являющейся фронтальной зоной метасоматоза, колеблется от нескольких сантиметров до десятков и сотен метров. Часто эта зона выклинивается и наблюдается либо резкий переход серных залежей в гипсы, либо переход через пещерообразную полость (Юшкин, 1962б; Яковлева и Юшкин, 1962).

Соотношение между серой, кальцитом и целестином в центральной зоне непостоянно и изменяется в соответствии с вполне определенными

закономерностями. В зонах растворподводящих каналов, которыми обычно являются дорудные тектонические трещинные зоны, содержание серы и целестина понижено до минимума, причем целестин даже может полностью исчезать из состава серных руд. Соответственно резко повышается удельная доля эпигенетического кальцита. Межтрещинные блоки, наоборот, характеризуются относительно повышенным содержанием серы и целестина и пониженным — кальцита. Интересно, что наиболее высокие концентрации серы и целестина наблюдаются не в центральных частях блоков, а на их флангах, примыкающих к растворподводящим зонам, выра-

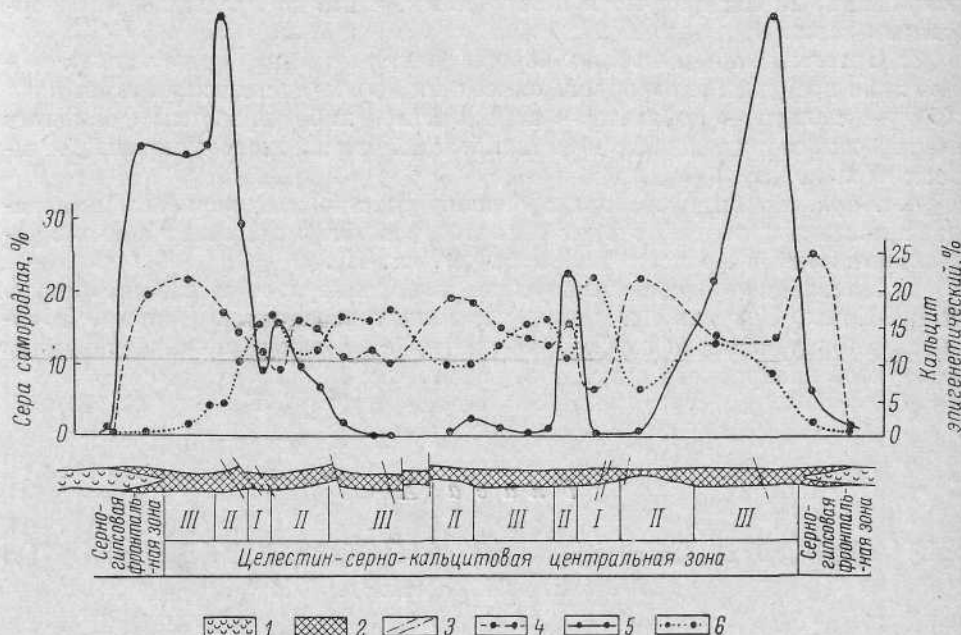


Рис. 65. Минералогический профиль по простиранию залежи «l—k» Шорсуйского месторождения на уровне горизонта +530 м.

1 — гипсоангидриты; 2 — серная залежь; 3 — дизъюнктивные нарушения; 4 — сера; 5 — целестин (вне масштаба); 6 — кальцит эпигенетический; I, II, III — подзоны центральной зоны, отличающиеся соотношением серы, кальцита и целестина.

жаясь на геохимических разрезах резкими пиками содержаний S и SrO . В центральной части блоков содержание серы, целестина и кальцита близкое к среднему по месторождению.

Все эти закономерности прекрасно выступают на разрезе, построенном по простиранию залежи «l—k» Шорсуйского месторождения на уровне горизонта +530 м (рис. 65).

Таким образом, целестин-кальцит-серная зона, лежащая внутри фронтальной серно-гипсовой, в свою очередь характеризуется определенной зональностью рудоотложения, параллельной растворподводящим каналам.

Зональность по мощности более четка в горизонтально залегающих серных телах. Она отражает зональность первого типа, что выражается наличием в подошве залежи серно-гипсовой зоны переменной мощности. Реже такая же зона развивается и в кровле залежи (Гаурдакское месторождение). Кроме того, по мощности серной залежи наблюдается заметное увеличение к подошве доли целестина в парагенезисе самородной серы. На Шорсуйском месторождении мономинеральные выделения целестина значительно чаще встречаются в лежащем боку залежи, содержание

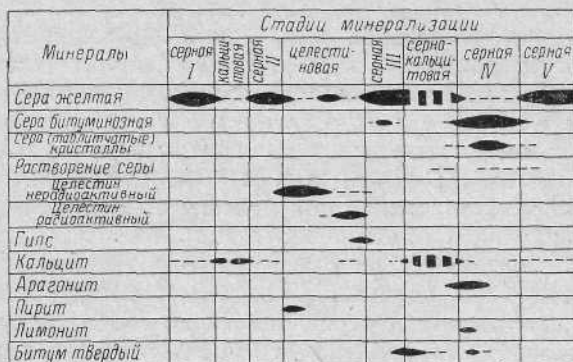
SrO в серных рудах здесь в 2—3 раза выше, чем в всяком боку и центральных минерализационных полостях. Подобная же закономерность отмечена для Роздольского месторождения (Бобровник и Сребродольский, 1965). Баритовая минерализация, наоборот, наиболее интенсивна у кровли залежи. Если в верхних частях роздольского осерненного известняка отношение $SrO/BaO \ll 1$ (в руде бария намного больше, чем стронция), то с глубиной оно постепенно повышается, переходит единицу и у подошвы залежи повышается до 10 и более. Мономинеральные скопления барита можно обнаружить только в кровле залежи, а целестина — в подошве.

Зональность многостадийного минералообразования в минерализационных полостях очень характерна для всех серных месторождений. В минеральном выполнении полостей четко заметны мономинеральные зоны самородной серы, кальцита или арагонита, целестина, органических минералов, резко или постепенно сменяющие друг друга. Границы между зонами в общем повторяют внешние очертания минерализационных полостей. Каждая мономинеральная зона имеет либо друзовое, либо натечное строение. Число зон в различных полостях одного и того же месторождения может меняться от одной-двух до десятков. В мономинеральных зонах в свою очередь может наблюдаться зональность второго или более высоких порядков, обусловленная многократным зарождением минерала в пределах одной и той же генерации или неравномерным поглощением во времени пигментирующих примесей. Примеры такой зональности приводились неоднократно при характеристике агрегатов отдельных минералов. Качественный состав зон изменяется симметрично от центра к зальбандам полости, мощность же симметрична лишь для целестиновых зон, и то если они сложены кристаллическим целестином. Толщина корок серы, кальцита и натечного целестина заметно больше в лежащем боку прожилка или у дна изометричной полости, что отражает наложение силы тяжести на формирующиеся агрегаты этих минералов.

Одной из важных задач настоящего исследования было установление последовательности отложения парагенных сере минералов в рудах серных месторождений. Выводы об относительном возрасте минералов делались на основании макроскопического и микроскопического изучения формы и взаимного расположения минеральных индивидов в агрегатах и особенно изучения поверхностей соприкосновения отдельных индивидов и агрегатов (Юшкин, 1966). При этом несомненно учитывались явления изменения минералов.

Задача облегчалась тем, что минерализационные полости на большинстве месторождений имеют зональное крустификационное строение и составить диаграмму последовательности для каждой отдельной полости не составляет труда. Но такие полости, в которых процесс минералоотложения протекал от начала до конца, встречаются очень редко, чаще по ним можно проследить лишь несколько стадий минерализации. Кроме того, такие пары минералов, как кальцит и арагонит, целестин и барит, никогда не встречаются вместе. Поэтому пришлось строить частные диаграммы для каждого участка месторождения, а затем, сопоставив их и увязав с геологическими особенностями месторождения, составлять сводную диаграмму для всего месторождения. Такие сводные диаграммы, отражающие последовательность отложения минералов в наиболее типичных серных месторождениях всех сероносных провинций мира, приведены на рис. 66. Диаграммы для тех месторождений, которые мы не имели возможности посетить (Алексеевское, Трускавецкое, зарубежные), являются результатом исследования коллекций и анализа литературных данных. Возможно, что они содержат некоторый элемент субъективности, но в общем должны отражать картину минералогенезиса правильно.

Как видно из диаграмм, процесс минералоотложения на серных месторождениях имеет пульсационный характер с частой сменой отложения одних минералов другими. Мы рассматриваем отложение каждой разделенной во времени генерации одного и того же минерала и



а



б

Рис. 66. Последовательность отложения минералов парагенезиса серы в экзогенных месторождениях.

а — Шорсуйское месторождение, УзССР, Среднеазиатская провинция, тип метасоматический, складчатых областей; б — Роздольское месторождение, УССР, Средиземноморская провинция, тип метасоматический, платформенных областей;

отложение каждого равноименного минерала как разные стадии процесса серообразования. Название стадии дается по основному продуцируемому ею минералу.

В истории разных месторождений фиксируется от одной (некоторые аэрогенные месторождения) до пяти-восьми стадий минерализации. Чаще всего чередуются во времени серные и кальцитовые или арагонитовые стадии, реже оставляют свои отложения флюорит-кальцитовая, целестиновая, барит-целестиновая и сульфидная стадии минерализации.

Во всех метасоматических месторождениях серы формирование минерального парагенезиса начинается серной стадией. Исключение составляют кепроки соляных куполов со стартовой гипсовой стадией минерализации, во время которой происходит формирование гипсового кепрока

Минералы	Стадии минерализации			
	серная I	арAGONитовая	серная II	целестиновая
Сера	●	●	●	
Арагонит		●		
Целестин				●
Битумы	●	●	●	
Гипс	●	●	●	●

б

Минералы	Стадии минерализации			
	серная I	кальцитовая	серная II	целестиновая
Сера	●	●	●	
Кальцит	●	●	●	
Целестин				●
Гипс	●			●
Халцедон				●
Битумы	●	●	●	

г

Минералы	Стадии минерализации			
	галенит-сфалеритовая	арAGONитовая	серная	азокеритовая
Сфалерит	●			
Галенит	●			
Арагонит		●		
Кальцит		●		
Сера		●	●	
Кварц				●
Азокерит				●
Галит				●

д

Минералы	Стадии минерализации		
	серная II	арAGONитовая	серная II
Сера	●	●	●
Арагонит		●	
Битумы	●	●	●

е

Рис. 66 (продолжение).

а — Чапгырташское месторождение, КиргССР, Среднеазиатская провинция, тип метасоматический, складчатых областей; г — Алексеевское месторождение, РСФСР, Восточноевропейская провинция, тип метасоматический, платформенных областей; д — трускавецкие месторождения, УССР, Средиземноморская провинция, тип выполнения, гидротенный; е — месторождение Рас-Гема (ОАР), Красноморская провинция, тип метасоматический, платформенных областей;

путем гидратации и перекристаллизации остаточных гипсоангидритов. Следует отметить, что этот процесс предшествует сероотложению на всех месторождениях, но масштаб его менее значителен и он рассматривается нами в этих случаях как начальный момент серной стадии минерализации. В месторождениях типа выполнения начальная стадия может быть самой различной: кальцитовой, флюорит-кальцитовой, целестиновой.

Минералы	Стадии минерализации			
	целестин- новая I	целес- тино- вая II	серная	кальцитовая
Сера			●	---
Целестин натечный	●			
Целестин кристаллич		●		
Гипс		●		
Кальцит				●
Марказит	---	●		
Минералы глини	●			

ж

Минералы	Стадии минерализации		
	Флюорит	кальцитовая	серная
Сера			●
Кальцит	●	●	
Флюорит	●	●	
Пирит	●		
Битумы	---	---	---

з

Минералы	Стадии минерализации				
	серная I	арагонит- кальцитовая	серная II	барит- целес- тиновая	серная III
Сера	●				●
Кальцит	---	●	---		
Арагонит		●			
Целестин				●	
Барит				●	
Гипс	●				
Кварц, халцедон					●
Битумы					●

и

Минералы	Стадии минерализации				
	гипсовая	барит- целестин- серная	серная I	кальцитовая	серная II
Сера	---	●			●
Кальцит		---	---	●	
Гипс	●				
Целестин		●			
Стронцианит			●		
Барит		●			
Кварц, халцедон			●		
Пирит		●			
Сфалерит, галенит	---	---	---		
Битумы					●

к

Рис. 66 (продолжение).

ж — серно-целестинное месторождение, Таджикистан, Среднеазиатская провинция, тип выполнения, гидрогенный; з — Большепатокское серопроявление, Коми АССР, Восточноевропейская провинция, тип выполнения, гидрогенный; и — сицилийские месторождения, Италия, Средиземноморская провинция, тип метасоматический, складчатых областей; к — Техас-Луизианские месторождения, США, провинция побережья Мексиканского залива, тип метасоматический, куполов соляных куполов.

Наиболее обычная последовательность смены стадий во времени следующая: серная стадия → кальцитовая или арагонитовая стадия → серная стадия. Целестиновая и барит-целестиновая стадии всегда сменяют серную и сами в свою очередь сменяются серными. Случаев, когда бы отложение целестина сменяло отложение карбонатов или предшествовало ему, на серных месторождениях не отмечалось.

Отложение пирита и сульфидов свинца и цинка чаще всего происходит во время смены серной стадии минерализации целестиновой и продолжается в начальные моменты последней. Реже (месторождения типа выполнения) оно предшествует карбонатным (кальцитовой или арагонитовой) стадиям. В этом случае отложение сульфидов идет более интенсивно и может привести к накоплению богатых сульфидных руд (трускавецкие месторождения).

Конечные моменты целестиновой или барит-целестиновой стадии иногда характеризуются отложением вместе с целестином кристаллического гипса. Окислы кремния, чаще всего в последовательности халцедон → кварц → кристаллический кварц, осаждаются также в целестиновую стадию либо в ту из серных стадий, которая непосредственно следует за целестиновой. Следовательно, минеральный состав продуктов целестиновой стадии минерализации наиболее разнообразный.

Флюорит и селлаит кристаллизуются вместе с кальцитом. Органические минералы входят в виде включений в продукты всех стадий минерализации, в мономинеральном же виде обычно выделяются в конце самой последней стадии, какой бы характер она ни носила.

Барит и целестин в серных месторождениях являются минералами-заместителями. Они кристаллизуются почти одновременно, в одну стадию минерализации, но никогда не встречаются вместе в одной и той же минерализационной полости, а характерны для разных участков месторождений. Чаще всего на каждом месторождении представлен какой-нибудь один из этих минералов либо член их изоморфного ряда — барито-целестин.

К подобным же взаимоисключающим друг друга минералам-заместителям относятся кальцит и стронцианит.

Перечисленные закономерности последовательности отложения минералов прослеживаются на всех изученных нами месторождениях.

Г л а в а XI

ФОРМИРОВАНИЕ МИНЕРАЛЬНОГО ПАРАГЕНЕЗИСА ЭКЗОГЕННЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ СЕРЫ (ФИЛОГЕНИЯ МИНЕРАЛОВ)

Вопрос о филогении минералов парагенезиса самородной серы, т. е. о характере тех геолого-геохимических процессов, при которых осуществляют явления зарождения, роста и изменения минеральных индивидов (Григорьев, 1961), является наиболее важной составной частью общей проблемы генезиса серных месторождений. Без знания этих процессов не может быть получено правильного представления об особенностях образования и накопления самородной серы в земной коре, поэтому они постоянно привлекают внимание исследователей. К сожалению, вопросы филогении минералов парагенезиса серы еще не нашли достаточно надежного решения и до сих пор оживленно дискутируются в пе-

чати. Мы надеемся, что наши данные окажутся полезными в решении сложной проблемы генезиса серных месторождений.

Для решения вопросов филогении минералов наряду с результатами минералогических исследований мы широко привлекали данные по современному минералообразованию на продолжающихся формироваться серных месторождениях (Юшкин, 1962б, 1962в). Конечно, как правильно указал П. М. Мурзаев (1965а), принципом актуализма следует оперировать осторожно, ибо не все то, что в настоящее время можно наблюдать в формирующихся месторождениях серы, было в далеком прошлом. Поэтому они всегда корректировались в соответствии с геолого-минералогическими особенностями месторождений, свойствами и онтогенезом минералов, данными о характере включений в минералах и результатами экспериментальных работ разных исследователей.

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

НЕКОТОРЫЕ ГЕНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ МЕТАСОМАТИЧЕСКИХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ СЕРЫ

А. С. Соколов (1953, 1958а, 1958б, 1965 и др.), изучая геологические закономерности строения и размещения серных месторождений, обратил особое внимание на четкую приуроченность наиболее крупных скоплений серы к определенным, весьма однотипным, фациально-литологическим комплексам осадочных пород. Это сульфатно-карбонатные комплексы, представляющие собой либо хемогенные осадки лагуно-морских бассейнов повышенной солености, либо вторичные образования, подобные кепрокам соляных куполов. Накопления самородной серы заключены на контактах карбонатных пород с сульфатными, причем осернению подвержены как карбонатные породы, так и приконтактные части сульфатных. Характер осернения эпитгенетический. Четко установлено, что сера метасоматически замещает гипс и особенно интенсивно — линзы, гнезда и включения гипса в пластах карбонатных пород.

Следует отметить, что факт замещения гипса серой на отдельных месторождениях привлекал внимание исследователей с первых шагов их изучения. Еще сто лет назад, наблюдая подобную закономерность на сицилийских месторождениях серы, Г. Бишоф (Bischof, 1863) разработал первый примитивный вариант гипотезы образования серы при восстановлении гипса углеводородами до сероводорода с последующим окислением сероводорода до элементарной серы. Подобного взгляда на образование сицилийских месторождений серы в настоящее время, например, придерживается Р. Гуалтери (Gualtieri, 1949, 1959). Некоторые вопросы гипотезы метасоматоза рассматривались Г. Бергом (Berg, 1917). В приложении к конкретным месторождениям ими занимались Н. А. Головкинский (1869), В. И. Лучицкий (1934), Л. М. Миропольский (1935а, 1935б), Б. П. Кротов (1935), изучавшие серные месторождения на Средней Волге, Д. И. Щербаков (1926) и В. В. Сахаров (1947а, 1947б.) — в Шорсу, В. Д. Коган (1960, 1962а, 1962б) — в Гаурдаке, А. П. Виноградов с соавторами (1961) и В. И. Колтун (1965) — в Предкарпатье, Г. А. Шнеллман (Schnellman, 1959) — на месторождении Рас-Гемса в Египте, многочисленные исследователи солянокупольных месторождений побережья Мексиканского залива в Америке (Taylor, 1938; Hanna a. Wolf, 1934; Goldman, 1952; Thode a. oth., 1954; Feely a. Kupl, 1957), польские геологи (Pawlowski, 1960; Pawlowska, 1962; Laszkiewicz, 1956; Czerminski, 1960).

Вопросы строения и формирования метасоматических месторождений серы неоднократно обсуждались и нами (Юшкин, 1962а, 1962г, 1963б, 1964а, 1964б, 1964г, 1964д, 1965, 1966а, 1966б, 1966в, 1966д; Яковлева и Юшкин, 1962).

Таким образом, признаки метасоматического замещения гипсов и гипсоангидритов самородной серой установлены на очень многих месторождениях. Метасоматическое происхождение большинства их ни у кого не вызывает сомнения и существование особого метасоматического по гипсу типа месторождений самородной серы можно считать вполне доказанным.

Все метасоматические месторождения самородной серы подчиняются общим закономерностям строения и размещения, установленным А. С. Соловьевым (1958а, 1958б и др.). Они, как правило, находятся в области сочленения поднятий с прогибами, приурочиваясь к положительным тектоническим структурам с разрушенным сводом и, локализуясь в ослабленных их частях, формируются в зоне взаимодействия глубинных, связанных с нефтяными залежами, хлоридных натриевых рассолов с инфльтрационными кислородсодержащими водами.

Нет необходимости специально останавливаться на всех особенностях геологического строения и формирования метасоматических месторождений, поскольку они освещены в обширной, цитированной выше литературе, в том числе и в работах автора. Рассмотрим лишь более детально баланс вещества при метасоматическом процессе сероаккумуляции, весьма важный для познания особенностей минералогенезиса. Этот вопрос рассматривается на примере Шорсуйского месторождения, метасоматический характер которого выражен наиболее четко, а первичный химико-аналитический материал наиболее представительен. Данные по другим месторождениям дают очень сходную картину. Расчеты проведены параллельно по двум залежкам («к» и «l—к») двумя методами: окисно-объемным Н. И. Наковника (1958) и атомно-объемным В. А. Рудника (1962).

Анализ результатов расчета, приведенных в табл. 18, показывает следующие характерные особенности метасоматоза серы по гипсу.

1. Процесс метасоматоза серы по гипсу характеризуется общим выносом компонентов замещающих пород, составляющим для залежи «к» 231.4 т на 1000 см³ породы, или 183.4 атома на 10 000 кХ³ (22.6%), для залежи «l—к» 158.2 г на 1000 см³, или 74.9 атома на 10 000 кХ³ (10.0%).

2. Образующаяся в результате метасоматоза сероносная порода становится более восстановленной, теряя в залежи «к» 107.5 атома кислорода на элементарный объем, в залежи «l—к» — 94.0 атома, что составляет соответственно 23.3 и 21.8%. В связи с тем что в результате замещения гипса первоначальная порода освобождается от кристаллизационной воды и содержание атомов водорода резко понижается, возникает предположение, не связана ли потеря кислорода с дегидратацией гипсов. Однако расчеты показывают, что лишь 38.3% кислорода, теряемого залежью «к», и 36.2% кислорода, теряемого залежью «l—к», связано с кристаллизационной водой, а оставшиеся 61.7 и 63.8% кислорода потеряны в процессе восстановления окисных соединений замещаемых пород (в основном CaSO₄).

3. Из табл. 18, отражающей результаты пересчетов по окисно-объемному методу, видно, что основная часть элементарной серы образовалась за счет восстановления гипса. Пересчет же атомных количеств показывает, что серы сульфатов гипсовых залежей не хватило бы для образования имеющейся элементарной серы. Около 26.5% серы, содержащейся в залежи «к», и около 43.5% в «l—к» привнесено в процессе метасоматоза сероотлагающими растворами.

Миграция вещества при формировании серных залежей
Шорейского серного месторождения

По данным окисно-объемного метода расчета			По данным атомно-объемного метода расчета		
компоненты	привнос—вынос компо- нентов, в г/1000 см ³		элементы	привнос—вынос компо- нентов в количестве атомов на 1000 кХ ³	
	известняковая залежь «к»	мергеле- вая за- лежь «l—k»		известня- ковая залежь «к»	мергеле- вая за- лежь «l—k»
S _{эле}	+200.2	+249.8	S	+ 11.0	+22.6
SiO ₂	+ 60.0	— 33.8	Si	+ 6.1	— 3.3
Al ₂ O ₃	— 9.9	— 1.1	Al	— 1.2	— 0.1
Fe ₂ O ₃	+ 45.0	— 5.9	Fe ³⁺	+ 3.1	— 0.5
FeO	+ 12.0	+ 6.1	Fe ²⁺	— 0.1	+ 0.5
CaO	— 98.2	— 34.6	Ca	— 11.3	— 4.1
MgO	— 67.5	— 33.1	Mg	— 40.8	— 5.0
SrO	+ 22.7	+ 41.2	Sr	+ 1.4	+ 2.4
SO ₃	—348.9	—340.8	C	+ 9.2	+13.2
CO ₃	+ 76.4	+ 96.2	H	— 83.3	—68.5
H ₂ O	—124.1	—102.2	O	—107.5	—94.0
Общий вынос	—231.4	—158.2	Общий вынос	—183.4	—74.9

4. Характерен общий вынос кальция и магния для обеих залежей и в то же время заметный привнос углерода, связанного в карбонаты. Эта особенность отражает отложение карбонатов как результат редукции сульфатов, но благодаря хорошей растворимости образующиеся карбонаты (кальцит) не только отлагаются вместе с серой, метасоматически замещая гипс, но и выносятся за пределы серных залежей, формируя типичную эпигенетическую минерализацию во вмещающих породах.

5. Вынос алюминия и кремнезема из залежи «l—k» обусловлен чисто механическими факторами: размывая стенки минерализационных полостей, подземные воды выносят за пределы залежей коллоидные частицы глинистых минералов. Этот механический вынос маскирует привнос кремнезема в процесс сероотложения, прекрасно выраженный в карбонатной залежи «к» и отмечаемый большинством исследователей серных месторождений (Уклонский, 1940; Соколов, 1958а, 1958б; Юшкин, 1962б; Сребродольский, 1962).

6. В серные залежи привносятся такие микроэлементы, как Be, P, Pb, Li, Ba, Mn, Ti, V, Ga, Ra, и выносятся Ni, Zr, Mo, V.

СОСТАВ И ПРОИСХОЖДЕНИЕ МИНЕРАЛООБРАЗУЮЩИХ РАСТВОРОВ

О характере и составе минералообразующих растворов можно судить как по целому ряду косвенных данных (парагенезис минералов и их физико-химические особенности, геологические особенности месторождений), так и по результатам непосредственного их изучения в захваченных кристаллами газово-жидких включениях и на участках современного серообразования. Подобные исследования были проведены и опубликованы нами (Юшкин, 1962в; Юшкин и Сребродольский, 1965). Некоторые сведения, прежде всего касающиеся форм переноса серы, приведены в главе V.

Не вызывает сомнения тот факт, что минералообразование на метасоматических серных месторождениях протекало при участии жидких водных растворов, содержащих растворенные газы (иногда выделяющиеся в свободном виде) и твердую фазу (коллоидные частицы). Температура растворов не превышала первых десятков градусов, поэтому в составе минерального парагенезиса мы встречаем лишь низкотемпературные минералы и их модификации. Никаких следов термального воздействия на вмещающие породы ни на одном из месторождений не зафиксировано. Включения раствора в кристаллах серы, барита, целестина и кальцита, как правило, жидкие, однофазовые, что также указывает на их низкотемпературность.

Изотопный состав воды растворов, из которых происходит современное отложение серы, лежит в пределах от -1.5 до $+1$ ‰ (1 ‰ эквивалентна 0.000927 мол. % дейтерия; стандарт [0] — вода московского водопровода), изотопный состав кристаллизационной воды перекристаллизованных в процессе метасоматоза гипсов -0 — $+4$ ‰. Этот состав отвечает смеси глубинных щелочноземельно-натриевых рассолов, обычно связанных с нефтяными залежами, с сульфатными инфильтрационными водами (Уклонский, 1955; Юшкин, 1964а).

Ионный состав растворов довольно пестр, но характеризуется некоторыми общими для всех формирующихся серных месторождений особенностями. Резко преобладают растворы хлоридно-сульфатного кальций-натриевого типа, реже представлены хлоридно-сульфатный магний-кальций-натриевый или хлоридный натриевый типы. В составе растворов главными компонентами всегда являются катионы Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+ , Na^+ с превалированием Na^+ и анионы Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- с превалированием Cl^- или SO_4^{2-} . Особенно характерно высокое содержание SO_4^{2-} , колеблющееся в пределах 18—39% мг-экв. ионно-солевого состава. В относительно повышенных количествах присутствуют стронций, барий, железо, бром, иод, бор, иногда уран, радий, ванадий, свинец, цинк, никель, фтор и другие микроэлементы. Минерализация растворов различная. На ряде месторождений (Шорсу, Гаурдак) она меняется от 10 до 180 г/л, в Предкарпатье более низкая — от 0.5 до 5, реже до 150 г/л (Тарнобжег).

Весьма специфическим является состав растворенных и свободно выделяющихся газов. Кислород, как правило, отсутствует, но всегда фиксируется наличие сероводорода. Содержание H_2S в растворах, отлагающих серу, на предкарпатских месторождениях 120—270 мг/л, в Шорсу 619—765 мг/л. Максимальная, зафиксированная в Шорсу концентрация H_2S , равная 1455 мг/л, вероятно, является предельной для природных растворов. Диссоциация H_2S определяет присутствие в растворах ионов H^+ , HS^- , S^{2-} . Биогенный углекислый газ также весьма характерен для сероотлагающих растворов, содержание CO_2 оценивается в 200—300 мг/л. Кроме кислых газов H_2S и CO_2 , в растворах важная роль принадлежит углеводородам — низшим гомологам ряда предельных углеводородов от метана до пентана, составляющим 10—60% объема всех газов. Присутствуют азот и инертные газы. Микроанализы фракции газов, сорбированной на угле, показали содержание в ней соединений серы, селена и мышьяка, однако установить количественное содержание этих элементов и характер их химических соединений не удалось.

Кроме растворенных веществ и газов, минералообразующие растворы, особенно растворы серных стадий минерализации, содержат коллоидные частицы серы в качестве дисперсной фазы. Характер, содержание и происхождение этих частиц детально разобраны в главе V. Часто отмечается наличие глинистой взвеси с дисперсностью частиц, близкой к коллоидной. Характерно постоянное присутствие нафтеновых кислот, их солей и неф-

тных эмульсий, отражающее связь минералообразующих растворов с залежами и скоплениями нефти.

В современных сероотлагающих растворах в районах всех основных серных месторождений обнаружена активная жизнедеятельная микрофлора, представленная сульфатредуцирующими и тионовокислыми бактериями. Количество клеток этих бактерий от 100 до 100 000 в 1 см³ раствора. Эти же бактерии обнаружены и в кристаллах серы (Иванов, 1957, 1960, 1961, 1964).

Окислительно-восстановительный Eh-потенциал природных растворов, из которых происходит отложение в настоящее время серы и парагенных ей минералов, колеблется от +230 до -200 мв, или в единицах гН₂ от 21 до 6. Таким образом, растворы характеризуют как восстановительную обстановку, так и переходную к окислительной и даже окислительную. Реакция растворов (рН 6.8—7.8) почти нейтральная, с чуть преобладающим отклонением к слабощелочной.

Весьма важное предположение о генезисе сероотлагающих растворов высказал А. С. Уклонский (1940). Он считает, что сероотлагающими растворами являются «нефтяные» воды, обогащенные в зоне водо-нефтяного контакта сероводородом и выведенные в зону окисления. А. С. Соколов (1958а) тщательно проанализировал все материалы по подземным водам серных месторождений, что позволило ему значительно уточнить представления А. С. Уклонского. А. С. Соколов установил, что серные месторождения сформированы в зоне взаимодействия сероводородных хлоридных щелочноземельно-натриевых рассолов, обычно являющихся контурными водами нефтяных залежей, с кислородсодержащими сульфатными водами. Таким образом, минералообразующими растворами являются эти два геохимических типа вод и сложная гамма растворов, образующихся при их смешении. Последующие исследования ряда авторов, в том числе и наши (Юшкин, 1962б, 1962в, 1963б, 1964г), полностью подтвердили этот вывод А. С. Соколова.

Общее представление о составе хлоридных натриевых рассолов, инфильтрационных вод и образующихся при их смешении растворов смешанного типа на примере Шорсуйского месторождения дает табл. 19. Отметим, что окислительно-восстановительные свойства в минералообразующих растворах зависят от доли хлоридного натриевого рассола в них. Типичные хлоридные натриевые рассолы обладают резко восстановительными свойствами (гН₂ < 10), а инфильтрационные — окислительными (рН₂ > 20). Обстановка в смешанных водах — переходная от окислительной к восстановительной (гН₂ от 20 до 10); для одних элементов, например серы, — окислительная, для других, например железа, — восстановительная.

Каждый из этих типов растворов характеризуется определенными процессами, в них протекающими. Наиболее важны из них два: образование сероводорода и окисление его до элементарной серы. Оба они протекают при непосредственном участии микроорганизмов. В современных водах серных месторождений интенсивность образования сероводорода очень высока — от 0.009—0.179 мг Н₂S на 1 л воды в сутки в Шорсу до 3.012—3.232 мг/л в Роздоле, Язове и Немирове. Интенсивность образования серы за счет окисления сероводорода в районе Шорсу 63—74 мг S на 1 л воды в сутки (Иванов, 1964). При сохранении подобной интенсивности и гидродинамических условий запасы серных руд, заключенные в соответствующих месторождениях, могут накопиться за несколько тысячелетий.

Характер современных минеральных осадков, выпадающих из разных типов растворов, различен. Так, из хлоридных натриевых рассолов с гН₂ < 10 отлагается преимущественно кальцит, а из смешанных вод

Химический состав и свойства современных минералообразующих растворов, продолжающих формирование Шорсуйского месторождения

Показатели	Поверхностные инфильтрационные соленые воды	Смешанный тип	Хлоридные натриевые рассолы
Тип воды по Курлову	$\text{SO}_4^{2-}-\text{Mg}^{2+}, \text{Na}^+, \text{Ca}^{2+}; \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}-\text{Ca}^{2+}, \text{Na}^+$	$\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}-\text{Ca}^{2+}, \text{Na}^+; \text{Cl}^--\text{Na}^+$	Cl^--Na^+
Минерализация, г/л	3—10	10—50	50—180
Содержание компонентов, мг/л; SO_4^{2-}	1000—4000 (10—40% мг-экв.)	300—12400 (18—39% мг-экв.)	200—5000 (1—3% мг-экв.)
Br^-	0.24—2.15	2.31—47.39	43.47—90.00
I^-	0.25—0.90	0.40—10.00	3.00—20.00
U	$1.38 \cdot 10^{-5}$ — $2.03 \cdot 10^{-5}$	$1.62 \cdot 10^{-7}$ — $1.62 \cdot 10^{-6}$	Нет
Ra	$2 \cdot 10^{-11}$	$2 \cdot 10^{-11}$ — $3 \cdot 10^{-11}$	$1.2 \cdot 10^{-10}$ — $4.3 \cdot 10^{-10}$
Sr	+	++	+++
Коэффициент десульфатизации	0.60—0.90	0.60—0.10	0.10
Растворенный в воде газ, мг/л: CO_2	9—45	234—273	186—893
H_2S	0	До 619—765	До 1455
Свободный газ, объемн. %: O_2	19.8	Нет	Нет
H_2S	Нет	4.6—30.4	0.5—47.7
CO_2	0.2	8.9	0.3—7.0
CO	Нет	0—0.2	0—2.6
CH_4	»	10.5—60.0	34.7—86.1
Тяжелые углеводороды	»	2.6—31.8	10.4—53.0
N_2 + редкие	80	9.0—77.4	0.9—62.6
Группа Ag	0.03—0.93	0.126—0.855	0.008—0.736
Группа He	0.0029—0.031	0.001—0.010	0.0005—0.016
$\text{Ar} \cdot 100$	1.18	1.11—1.14	0.73
N_2			
Микроорганизмы (клеток в 1 см^3): сульфатредуцирующие	Нет	+	++
тионовокислые	»	100—100000	1—10
Интенсивность процессов, мг/л в сутки: образование H_2S	Нет	0.009—0.027	0.078—0.179
образование $\text{S}_{\text{элемент}}$	»	63—70	Нет

Примечание. При составлении таблицы использованы анализы вод, проведенные в химической лаборатории экспедиции «Химгеолнеруд» и газовой лаборатории серного рудника Шорсу; анализ газов — во Всесоюзном институте геолургии (Черепенников, 1940 г.); Государственным радиологическим институтом (Хлопин, 1935 г.); тресте Средазгеохимразведка (Е. В. Римский-Корсаков, 1947—1955 гг.); газовой лаборатории серного рудника Шорсу (Г. В. Швиндлерман, 1955—1958 гг.). Микроорганизмы и интенсивность геохимических процессов определялись М. В. Ивановым (Институт микробиологии АН СССР). + мало, ++ много, +++ очень много.

с $rH_2=20-10$ происходит отложение серы, целестина, пирита. Воды окислительной обстановки характеризуются отложением гипса и окисного железа в виде гидрогетита. Эти закономерности отложения минералов в зависимости от химического состава и окислительно-восстановительных свойств растворов, видимо, определяющие зональность минерального выполнения полостей, отражены на диаграмме (рис. 67). Диаграмма была

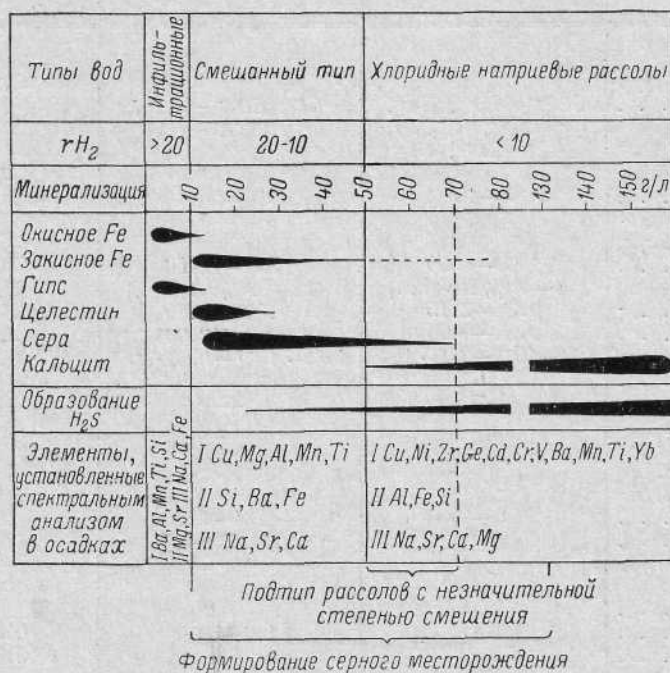


Рис. 67. Схематическая геохимическая диаграмма современного минералообразования в районе серного месторождения Шорсу.

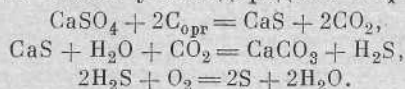
Группы элементов: I — в тысячных долях процента; II — в сотых долях процента; III — в десятых долях и в целых процентах.

составлена нами в 1960 г. (Юшкин, 1962в) для современного минералообразования в районе Шорсу, но, как показали исследования М. В. Иванова (1964), М. П. Баскакова (1964) и А. И. Отрешко и О. Т. Степаненко (1966), она справедлива и для других районов.

ФОРМИРОВАНИЕ МИНЕРАЛЬНОГО ПАРАГЕНЕЗИСА МЕТАСОМАТИЧЕСКИХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Большинство исследователей серных месторождений признает, что накопление серы происходит в результате двух последовательных геохимических процессов — восстановления сульфатов до сероводорода и окисления сероводорода до элементарной серы. Однако в определении условий развития этих процессов, особенно первого, нет единого мнения.

Г. Бишоф (Bischof, 1863) и его последователи (Gualtieri, 1959; Schellman, 1959, и др.) в основу своих генетических построений ставят прямую химическую редукцию гипса углеводородами нефти:



К сожалению, эти исследователи либо вообще не принимают во внимание термодинамическую невозможность течения процесса редукции гипса при нормальных условиях, доказанную убедительно, например, Х. Гофманом и В. Мостовичем (Hofman а. Mostowich, 1910) и А. С. Уклонским (1940), либо привлекают в помощь высокие температуры или гипотетические катализаторы, не называя их. И то и другое противоречит геологической обстановке формирования серных месторождений.

По представлениям А. С. Уклонского (1940), редукции подвергается не гипс, а перешедший в раствор в результате его растворения сульфатный ион SO_4^{2-} . Процесс протекает в зоне водо-нефтяного контакта. Сульфатный ион привносится инфильтрационными водами. Но и эта реакция требует значительных затрат энергии. Она может происходить лишь при участии микроорганизмов, роль которых А. С. Уклонский категорически отрицает. Не учитывается им и роль вмещающих пород, без чего нельзя объяснить происхождение метасоматических месторождений.

Общей мыслью во всех представлениях является то, что сера образуется в результате преобразования сульфатов при окислении природных углеводородов.

Как установлено в последнее время (Соколов, 1958а, 1958б; Юшкин, 1962б, г, 1963в, 1964г, и др.), процесс минералообразования на метасоматических месторождениях серы происходит при взаимодействии трех геохимических систем:

1) сероводородных хлоридных щелочноземельно-натриевых рассолов, как правило, связанных с нефтяными залежами («нефтяные воды»); 2) инфильтрационных кислородсодержащих сульфатных вод; 3) вмещающих карбонатно-сульфатных пород.

Следовательно, на процесс метасоматоза, в чистом виде характеризующийся взаимодействием смешанных вод с сульфатно-карбонатными породами, накладываются реакции между компонентами глубинных сероводородных и поверхностных инфильтрационных вод на возникающем в результате их контактирования окислительно-восстановительном барьере (Перельман, 1961).

Поведение активных компонентов метасоматоза, массы которых влияют на количество образовавшихся минералов, изображено на геохимической схеме (рис. 68). Как видно на этой схеме, парагенезис самородной серы формируется в результате сложного сопряжения довольно многообразных химических реакций, мобилизующих большое число элементов подземных вод и вмещающих пород.

Рассмотрим более детально процессы, формирующие основные минералы парагенезиса самородной серы.

Филогения самородной серы в самых общих чертах уже рассматривалась в главе V, где было показано, что сера является продуктом окисления (главным образом биогенного) сероводорода. Генезис сероводорода мы связываем, как и большинство предыдущих исследователей, 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 и серы являются сульфаты вмещаемых серой пород, но, как показывают расчеты баланса вещества, часть серы (иногда до 20—40%) привносится минералообразующими растворами. Привнос серы в зону формирующегося месторождения осуществляется инфильтрационными водами в виде сульфатного иона и нефтяными водами в виде сероводорода.

Процесс формирования серного месторождения начинается с того момента, когда в результате тектонических или геоморфологических факторов создаются условия для проникновения хлоридных натриевых рас-

солов в гипсово-карбонатные толщи с циркулирующими по ним инфильтрационными водами. Нередко, наоборот, началом сероаккопления является внедрение кислородсодержащих вод в застойную зону сероводородных растворов. Во всех случаях необходим не постепенный гидрохимический переход от застойных вод к водам интенсивного водообмена, а непосредственное контактирование, обуславливающее образование резкого окислительно-восстановительного барьера.

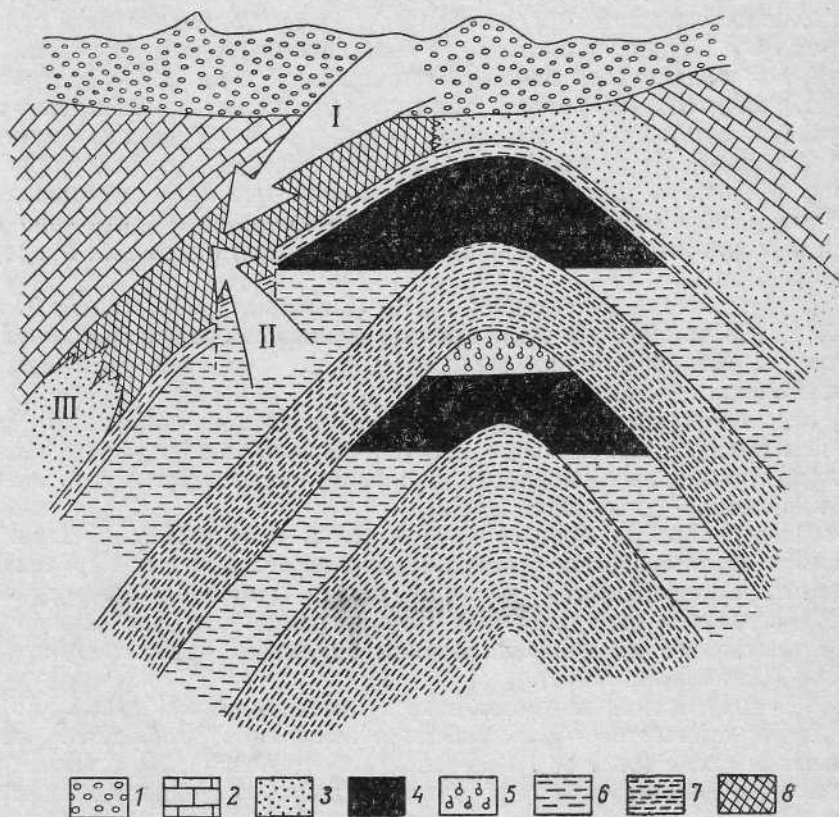


Рис. 68. Геохимическая схема формирования метасоматического месторождения самородной серы.

I — инфильтрационные сульфатные кислородсодержащие воды; II — хлоридные щелочноземельно-натриевые рассолы; III — замещаемые породы (гипсы).
 1 — пролювиально-аллювиальные отложения; 2 — карбонатные породы; 3 — гипсо-ангидриты; 4 — нефтяные залежи; 5 — газовые залежи; 6 — водоносные горизонты; 7 — водоупорные горизонты; 8 — серное тело.

Процессы в зоне формирующего серного месторождения: $(Ca, Sr, Ba) [SO_4] \rightleftharpoons Ca^{2+} + Sr^{2+} + Ba^{2+} + SO_4^{2-}$; $SO_4^{2-} + C_nH_m \rightarrow H_2S + CO_2$ (*Vibrio desulfuricans*); $2H_2S + O_2 = S_2 \downarrow + H_2O$ (*Thiobacillus thioparus*); $Ca^{2+} + 2HCO_3 = CaCO_3 \downarrow + H_2O + CO_2$; $Sr^{2+} + 2HCO_3^- = SrCO_3 \downarrow + H_2O + CO_2$; $Ca^{2+} + SO_4^{2-} + 2H_2O = CaSO_4 \cdot 2H_2O \downarrow$; $Sr^{2+} + SO_4^{2-} = SrSO_4 \downarrow$; $Ba^{2+} + SO_4^{2-} = BaSO_4 \downarrow$; $Sr^{2+} + Ra^{2+} + SO_4^{2-} = (Sr, Ra) SO_4 \downarrow$; $2Fe^{2+} + 4HS^- = 2FeS \downarrow + 2H_2S$; $2FeS + \frac{1}{2}O_2 + H_2O = FeS_2 \downarrow + Fe^{2+} + 2OH^-$; $Me + H_2S \rightarrow MeS$; $H_2S + (U^{6+}O_2)^{2+} \rightarrow S \downarrow + U^{4+}O_2 \downarrow + H^+$; $Ca^{2+} + 2F^- \rightarrow CaF_2 \downarrow$; $Mg^{2+} + 2F^- \rightarrow MgF_2 \downarrow$.

С этого момента начинается интенсивное растворение сульфатов вмещающих пород хлоридно-натриевыми рассолами, сульфатная емкость которых в результате сульфатредукции оказывается сильно недонасыщенной даже до сульфатной емкости дистиллированной воды, равной 1920 мг/л SO_4^{2-} при 38° С. В то же время известно, что растворимость $CaSO_4$ в растворах с повышенной до 120—140 г/л концентрацией NaCl

значительно возрастет по сравнению с дистиллированной водой (Левченко, 1950), поэтому хлоридные натриевые рассолы обладают огромной потенциальной возможностью насыщаться сульфатами, и даже половинное смещение их сульфатными водами не может удовлетворить этого недостатка. Следует иметь в виду, что сульфатредукция интенсивно идет как в смешанных водах, так и в хлоридных натриевых рассолах на всем протяжении формирования месторождения, постоянно поддерживая их агрессивность к сульфатам. Таким образом, в зоне взаимодействия минералообразующих растворов с сульфатными породами осуществляется диссоциация сульфатов на ионы:



Растворению ангидрита предшествует обязательно его гипсофикация (Коган, 1962а, 1962б; Юшкин, 1964а), которая ни в коем случае не препятствует серообразованию, как это предполагал Р. Тейлор (Taylor, 1938). Наоборот, негидратированные зерна ангидрита обычно не растворяются и переходят в кристаллы новообразованных минералов в виде включений.

Минералообразующие растворы содержат активную микрофлору, активное органическое вещество, углеводородные газы, нефтяные кислоты, эмульсионные частички и пленки нефти, иногда молекулярный водород. Повышенные количества битумов (до 0.5—1.5%) обычно заключают и вмещающие породы, а в пустотах рудных тел часто содержатся значительные скопления чистой нефти. С растворением сульфатов создаются весьма благоприятные условия для сульфатредукции:

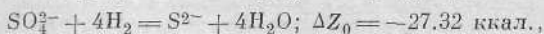


Этот процесс осуществляется сульфатредуцирующими бактериями, использующими для отрыва атомов кислорода от сульфат-иона энергию усвояемого ими водорода или некоторых составных частей углеводородов нефти, что приводит к окислению последней (Иванов, 1964).

В серных месторождениях, видимо, сульфатредукция осуществляется по гетеротрофной схеме:



Возможна и водородная автотрофная редукция:



которая энергетически более выгодна, но также требует участия сульфатредуцирующих бактерий, гидрогенеза которых активирует молекулярный водород по схеме $\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}$.

В результате микробиологической редукции сульфатов заметно фракционируются изотопы серы: в сероводород, а затем и в самородную серу интенсивнее переходит легкий изотоп S^{32} , а в остаточных сульфатах накапливается тяжелый изотоп S^{34} .

Поскольку наряду с сероводородом сульфатредукция продуцирует углекислоту, переходящую в гидрокарбонатный ион HCO_3^- , то, учитывая соответствующее поведение катионов, результаты реакции можно суммировать следующим образом:



Образующийся сероводород является сильным восстановителем и легко окисляется до элементарной серы обычно при участии тионовокислых бактерий: $2\text{H}_2\text{S} + \text{O}_2 = \text{S}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$.

Механизм окисления сероводорода детально разобран в главе V.

При образовании метасоматических серных месторождений 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 сероводорода до серы. Другие компоненты системы продолжают находиться в восстановительных условиях и участвовать в реакциях восстановления. Конечно, это лишь приближенное представление, так как более тонкий анализ процесса указывает на их последовательность, но практически в воде одного и того же источника мы наблюдаем как образование сероводорода, так и его окисление до серы.

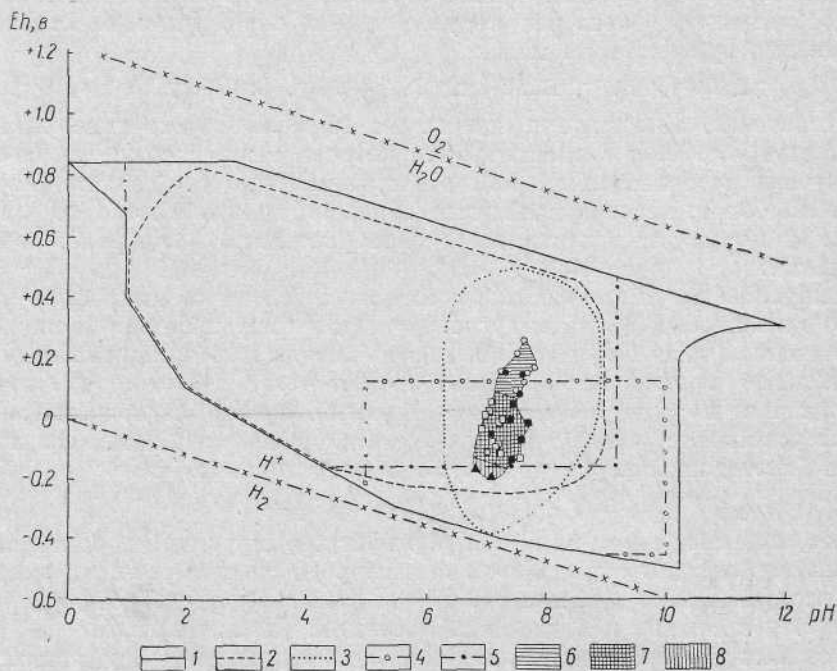


Рис. 69. Окислительно-восстановительная характеристика сероотлагающих растворов.

1 — граница природных сред в водных растворах по Л. Баас-Бенингу, Кашлану и Мору (1960); 2 — подземные воды, включая воды вулканических областей, по тем же данным; 3 — подземные воды мезо-кайнозой на юге СССР по А. К. Лисицыну (1963); 4 — область жизнедеятельности сульфатредуцирующих бактерий; 5 — область жизнедеятельности тионовокислых бактерий; 6 — инфильтрационные кислородные воды районов серных месторождений; 7 — хлоридные щелочноземельно-натриевые рассолы, продуцирующие сероводород; 8 — смешанные растворы, продуцирующие сероводород и серу (заштрихованные значки — воды предкарпатских месторождений, черные — ферганских).

Представляет интерес выяснение окислительно-восстановительных условий совмещения этих процессов. Величины окислительно-восстановительного потенциала подземных вод серных месторождений, в которых в настоящее время образуется сероводород и из которых отлагается сера, неоднократно определялись и использовались для генетических построений М. В. Ивановым (1957, 1959, 1960, 1961). Используя его данные по предкарпатским серным месторождениям и месторождениям Шорсуйского района, мы построили рН—Еh диаграмму (рис. 69), на которой, кроме подземных вод, нанесены условия жизнедеятельности сульфатредуцирующих и тионовокислых бактерий по Бекингу (Becking a. oth., 1960). На этой диаграмме подземные воды серных месторождений занимают определенное место, ограниченное координатами Еh от +230 до -200 мв, рН 6.8—7.8, причем поле смешанных вод, в которых одновременно протекает образование сероводорода

и его окисление, находится там, где среды жизнедеятельности сульфатредуцирующих и тионовокислых бактерий перекрывают друг друга. Их окислительно-восстановительный потенциал rH_2 колеблется в пределах от 10 до 20. В сероводородных хлоридных натриевых водах, находящихся в резко восстановительных условиях ($rH_2 < 10$), интенсивно образуется сероводород, но окисление его не происходит. В инфильтрационных водах, богатых кислородом ($rH_2 \gg 20$), может происходить лишь окисление сероводорода, если он привносится.

В этих же условиях ($rH_2 = 10 - 20$) происходит редукция привнесенного инфильтрационными водами сульфатного иона и окисление привнесенного нефтяными водами сероводорода.

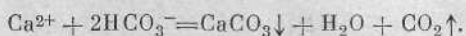
Характерно некоторое повышение щелочности растворов, в которых происходит сульфатредукция, до pH 7.8 (рис. 69). Это объясняется тем, что в ходе сульфатредукции анион сильной кислоты SO_4^{2-} переходит в анион слабой кислоты S^{2-} , сдвигая реакцию среды в щелочную сторону. Особенно характерно подщелачивание растворов при автотрофной сульфатредукции.

Тот факт, что редукция сульфатного иона и окисление сероводорода могут протекать одновременно при одних и тех же окислительно-восстановительных условиях, объясняет происхождение псевдоморфных серных руд, имеющих очень сходные с замещаемыми породами текстурно-структурные рисунки и малую величину зерен. Эти руды приурочены преимущественно к периферийной серно-гипсовой зоне месторождений и отражают псевдоморфный период метасоматоза (Боголепов, 1965). К ним, видимо, можно отнести также скопления скрытокристаллической и тонковкрапленной серы. В связи с этим следует отметить, что формирование метасоматических месторождений не всегда происходит в два периода: псевдоморфный и тропоморфный. Чаще формирование минерализационных полостей несколько опережает минералоотложение и самородная сера с парагенными ей минералами непосредственно кристаллизуется на их стенках.

Механизм псевдоморфного замещения зерен гипса серой тот же, но реакции цикла $SO_4^{2-} \rightarrow H_2S \rightarrow S$ протекают в тонкой пленке раствора, обволакивающего гипсовые частицы (рис. 70). Зерна других минералов, в том числе и негидратированные зерна ангидрита, остаются в виде включений в скоплениях серы, иногда вместе с серой кристаллизуется некоторое количество кальцита и целестина.

На участках формирующегося месторождения, где подток растворов слабый и сульфатредукция вследствие этого замедляется, насыщение растворов сульфатами достигает максимального, растворение гипса прекращается и сменяется перекристаллизацией его в сахаровидный гипс, часто с укрупнением зерен до крупных монокристаллов гипсового шпата.

Филогения карбонатов. 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-} . Перенасыщение ими раствора или нарушение карбонатного равновесия могут вызвать кристаллизацию кальцита или арагонита — обычных парагенных сере минералов:



В результате наблюдений над современным минералоотложением в районе Шорсуйского серного месторождения (Юшкин, 1962в) нам удалось установить, что кальцит и арагонит отлагаются лишь из хлоридных натриевых рассолов с минерализацией более 50 г/л и водородным потенциалом rH_2 менее 10. Сероотлагающими, как указывалось, являются

менее концентрированные смешанные растворы с минерализацией 12—50 г/л и rH_2 от 20 до 10. Отсюда становится ясной разобщенность во времени отложения серы и кальцита и серно-кальцитовая зональность выполнения минерализационных полостей. В то время, когда полости были заполнены растворами смешанного типа, их стенки инкрустировались кристаллами самородной серы и целестина, но когда в них поступали хлоридные натриевые рассолы, отложение серы сменялось отложением карбонатов кальция. Интервалы отложения серы и кальцита несколько перекрывают друг друга, обуславливая в некоторых случаях совместный рост этих минералов.

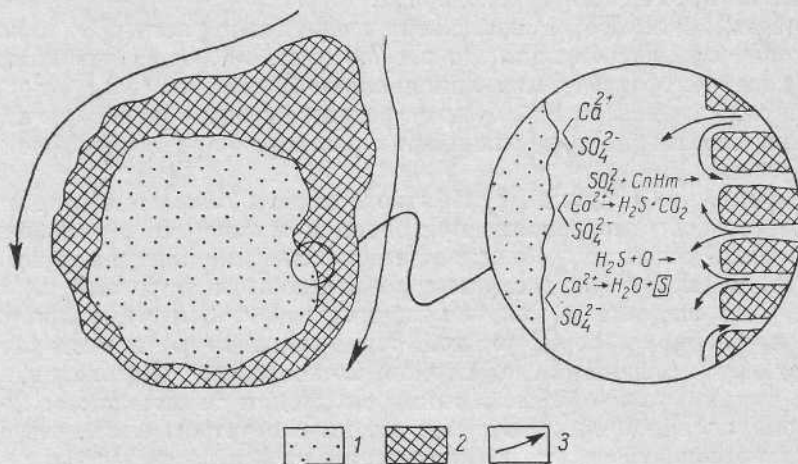


Рис. 70. Механизм псевдоморфного замещения зерен гипса серой.

1 — гипс; 2 — сера; 3 — направление движения растворов.

Эти наблюдения подтверждаются и расчетами по уравнению карбонатного равновесия Кольтофа (Kolthoff, 1922)

$$\frac{[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{HCO}_3^-]^2 \cdot \alpha^3}{[\text{CO}_2]} = K_{\text{конст}} = 1.13 \cdot 10^{-4},$$

где α — степень диссоциации бикарбоната при 25°C . Для хлоридных натриевых рассолов величины $K_{\text{экс}}/K_{\text{конст}}$ колеблются от 5.75 до 45.1 (Иванов, 1964), что указывает на резкое пересыщение их карбонатами кальция. Следовательно, хлоридные натриевые рассолы находятся в состоянии относительной недонасыщенности углекислотой и склонны не к растворению, а к отложению карбоната кальция. В смешанных же водах, образовавшихся при разбавлении хлоридных натриевых рассолов инфильтрационными водами и отлагающих самородную серу, величины $K_{\text{экс}}$ колеблются около величины $K_{\text{конст}}$ и эти растворы не имеют тенденции ни к растворению, ни к отложению карбонатов кальция.

Аналогичная картина вырисовывается и для предкарпатских серных месторождений (Иванов, 1964).

Неясным остается, в каких условиях отлагается тригональная модификация карбоната кальция (кальцит), а в каких — ромбическая (арагонит)?

Обратимся в первую очередь к структуре этих минералов. Она была впервые рассмотрена в общих чертах М. Л. Хаггинсом (Huggins, 1922) и детально изучена В. Л. Брэггом (Bragg, 1924a, 1924b), Н. В. Беловым (1947) и Л. Р. Дасгупта (Dasgupta, 1964). Кристаллическая структура кальцита построена по несколько искаженной кубической упаковке и

легко может быть получена из структуры NaCl, если ее сдвинуть вдоль тройной оси настолько, чтобы углы между гранями стали равными $101^{\circ}55'$, а ионы Na^+ заменить ионами Ca^{2+} и ионы Cl^- — группами $[\text{CO}_3]^{2-}$. Катион Ca^{2+} вследствие малого радиуса лежит внутри треугольника из атомов кислорода, а вся группа $[\text{CO}_3]^{2-}$ в кальците расположена так, что каждый атом кислорода лежит посередине расстояния между двумя ионами кальция и соприкасается с ними (рис. 71, а). Таким образом, эти треугольники симметрично расположены относительно всей остальной структуры, совпадая с базисными гранями каждой пары пустых октаэдров, разделяющих заселенные октаэдры вертикальной колонки структурного мотива с формулой AX_3 (Белов, 1947). Координационное число кальция в структуре кальцита равно 6.

В структуре арагонита ионы кальция и $[\text{CO}_3]^{2-}$ упакованы по способу приблизительно гексагональной упаковки. Каждая группа $[\text{CO}_3]^{2-}$ занимает место между шестью гексагонально упакованными ионами кальция, причем эта гексагональная упаковка несколько деформирована сжатием вдоль гексагональной оси. По сравнению со структурой кальцита в структуре арагонита группа $[\text{CO}_3]^{2-}$ повернута на угол в 30° так, что каждый атом кислорода оказывается окружен тремя ионами кальция (рис. 71, б). Координационное число кальция в структуре арагонита повышается до 9. Именно такое положение групп $[\text{CO}_3]^{2-}$ в структуре арагонита, по мнению В. Л. Брэгга, может объяснить появление повторных двойников по $\{110\}$.

Экспериментальные исследования, призванные выяснить внешние условия, влияющие на осаждение той или иной структурной модификации карбоната кальция, проводились целым рядом исследователей. Оказалось, что на осаждение кальцита и арагонита влияет множество факторов, таких как их растворимость, температура и давление, физическое состояние среды, pH раствора, наличие в растворе примесей органики и др. Некоторые исследователи приводят противоречивые данные. Рассмотрим, в какой мере экспериментальные данные применимы для объяснения отложения арагонита в парагенезисе с самородной серой.

Известно (Curl, 1961), что арагонит почти на 11% более растворим, чем кальцит, поэтому из карбонатных растворов карбонат кальция чаще всего выпадает в виде кальцита и лишь при определенных условиях — в виде арагонита.

Одним из основных факторов, влияющих на отложение той или иной модификации карбоната кальция, является температура. Еще И. Маррей и Р. Ирвайн (Murray and Irvine, 1890) экспериментально показали, что в среде с температурой около $+1^\circ\text{C}$ углекислый кальций отлагается в виде кальцита, при температуре около $+8^\circ\text{C}$ — в виде смеси арагонита и кальцита, а при температуре $+27^\circ\text{C}$ и выше — исключительно в виде арагонита. Однако эксперименты других ученых давали несколько иные значения граничных температур. Так, в опытах Ф. Ошиса и А. Иевинша (1956) чистый кальцит отлагался из растворов с температурой до $+30^\circ\text{C}$, а арагонит в смеси с кальцитом — из более горячих растворов. Содержание арагонита в осадке заметно повышается с повышением температуры раствора и при $+100^\circ\text{C}$ отлагается почти чистый арагонит.

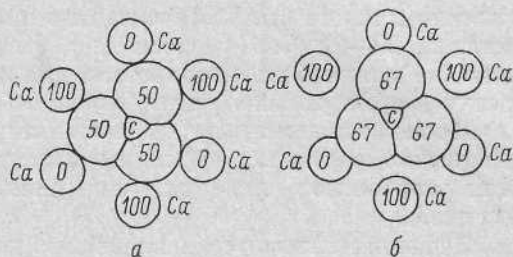


Рис. 71. Структура кальцита (а) и арагонита (б) (по Bragg, 1924b).

Теория явления такова, что с увеличением температуры раствора уменьшается разность в растворимости кальцита и арагонита, а при температуре выше 100°C арагонит становится менее растворим, чем кальцит. Из горячих растворов, температура которых близка к температуре структурного перехода арагонита в кальцит (около 450°C) или выше ее, может отлагаться только кальцит.

Эти данные позволяют ряду авторов по минеральному составу карбонатов кальция делать выводы о примерной температуре минералообразующих растворов. А. Лашкевич в одной из своих работ (Laskiewicz, 1956), посвященной минералогии серных месторождений польского Предкарпатя, прямо указывает, что отсутствие арагонита свидетельствует о низких, ниже 29°C , температурах образования серных залежей. Но целый ряд геолого-минералогических данных, а также наблюдения над современным минералообразованием показывают, что и на месторождениях, где в парагенезисе с серой встречается арагонит, минералообразующие растворы также были относительно холодными, их температура не превышала $20\text{--}22^{\circ}\text{C}$. Следовательно, факт наличия или отсутствия арагонита не может быть использован для определения относительных температур формирования месторождений.

Кроме температуры, на осаждение арагонита влияет и давление. Движение раствора, его перемешивание ускоряет начало кристаллизации карбонатов кальция, но уменьшает содержание арагонита в осадке.

Экспериментами установлено, что целый ряд примесей в растворе интенсифицирует образование арагонита по сравнению с кальцитом. В качестве интенсификаторов выдвигается различными авторами целый ряд ионов (Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{3+} , Fe^{3+}) и даже $[\text{SO}_4]^{2-}$, $[\text{CO}_3]^{2-}$, $[\text{PO}_3]^{6-}$, органическое вещество. Большинство же авторов признает существенной роль лишь четырех элементов — стронция, бария, свинца и магния. Все эти элементы, за исключением свинца, постоянно и в значительных количествах присутствуют в сероотлагающих растворах, но какой из них способствует отложению арагонита, не совсем ясно.

Как можно понять из анализа минералогической литературы, стронцию и барию придается роль интенсификаторов образования арагонита не столько на основании экспериментальных данных, сколько вследствие постоянно высокого содержания этих элементов в арагонитах, достигающего иногда нескольких процентов. Считается, что ионы стронция оказывают индуцирующее влияние на образование арагонита путем формирования смешанных кристаллов $(\text{Ca}, \text{Sr}) [\text{CO}_3]$ (Curl, 1961). Однако такое предположение не подтверждается минералогическими данными: очень часто из растворов, весьма богатых стронцием и барием, карбонат кальция отлагается не в виде арагонита, а в виде кальцита. Так, на предкарпатских месторождениях арагонит совершенно отсутствует, а в то же время широко распространены парагенные сере целестин и барит. В Шорсу мы наблюдали из вод, содержащих до 200 мг/л стронция и имеющих довольно высокую ($20\text{--}25^{\circ}\text{C}$) температуру, отложение кальцита, но не арагонита. Опыты А. Ф. Коржинского (1956) также убедительно показали, что наличие стронция в растворе даже в значительных концентрациях еще не определяет возможности садки арагонита. Видимо, повышенное содержание стронция в арагоните по сравнению с кальцитом обязано его предпочтительному соосаждению с арагонитом, структурным аналогом стронцианита, между которыми существует непрерывный ряд твердых растворов.

С этой точки зрения представляют интерес работы коллектива американских и английских авторов (Oxburgh a. oth., 1959; Holland a. oth., 1953), которые экспериментально установили, что стронций распределяется

между раствором и образующейся твердой фазой (кальцит или арагонит) согласно уравнению

$$\left(\frac{m_{\text{Sr}^{2+}}}{m_{\text{Ca}^{2+}}} \right)_{\text{кристалл}} = K \left(\frac{m_{\text{Sr}^{2+}}}{m_{\text{Ca}^{2+}}} \right)_{\text{раствор}},$$

где K — коэффициент распределения стронция. Для арагонита при 95°C $K_K = 0.66 \pm 0.02$, для кальцита при 95°C $K_K = 0.070 \pm 0.004$ и при 30°C $K_K = 0.11 \pm 0.02$. Коэффициент распределения стронция не изменяется в растворах различных концентраций. Для арагонита, в отличие от кальцита, с изменением температуры он изменяется незначительно. Если известен K и отношение стронция к кальцию в минерале, можно без труда определить это отношение и для минералообразующих растворов. Конечно, как справедливо подчеркивает Д. П. Григорьев (1966), для достоверности такого расчета необходимы онтогенетические обоснования синхронности выпадения примеси с кристаллом и отсутствия последующих изменений.

Приведенные нами расчеты показывают, что отношение Sr/Ca в шорсуйских арагонитах, которые несут четкие следы двойникового роста и не подверглись перекристаллизации, колеблется от 0.0196 до 0.0206; следовательно, в отложивших их растворах оно составляло согласно вышеприведенной формуле 0.0292—0.0340. В кальците Sr/Ca = 0.0033, при $K_K = 0.11$ отношение Sr/Ca в растворе равно 0.030, т. е. почти не отличается от растворов, отложивших арагонит.

В карбонатных растворах Роздола подсчитанное тем же методом отношение Sr/Ca равно 0.114—0.154. Судя по такому высокому содержанию стронция, здесь можно было бы ожидать отложение арагонита, но на месторождении он вообще не встречен и карбонат кальция здесь представлен исключительно кальцитом. Таким образом, ионы стронция, равно как и ионы бария, не являются интенсификаторами образования арагонита.

Обратимся теперь к магнию, как к возможному интенсификатору. Эксперименты Ф. Липшмана (Lippmann, 1960) убедительно показывают, что магний всегда способствует отложению арагонита вместо кальцита. Так, при комнатной температуре из растворов с отношением Mg/Ca ≤ 1 отлагается только кальцит, а при более высоком содержании магния наряду с кальцитом отлагается и арагонит; при отношении Mg/Ca = 3.5 осадок представлен только арагонитом. С повышением температуры арагонит начинает выпадать и из растворов с несколько меньшим отношением Mg/Ca. Эта закономерность трудно объяснима с кристаллохимической точки зрения из-за относительно малого радиуса иона магния и затрудненного его вхождения в решетку арагонита. Однако, учитывая, что энергия гидратации ионов (равная энергии активации), необходимая для перевода ионов, окруженных плотной водной оболочкой (водных диполей), из раствора в безводные кристаллы для магния на 20% выше, чем для кальция, рост кальцита, изоморфно захватывающего магний, подавляется, а рост арагонита, обедненного магнием, становится энергетически более выгодным. Р. Л. Курл (Curl, 1961) стоит на другой точке зрения и связывает эффект примеси магния, как и других ионов малого радиуса, с возбуждением винтовых дислокаций на растущей поверхности кристаллического карбонатного зародыша, которые препятствуют зарождению кальцита и, наоборот, способствуют зарождению арагонита.

Экспериментальные данные о роли магния в образовании арагонита подтверждаются и геолого-минералогическими данными. Выше отмечалось, что арагонит встречен лишь на тех серных месторождениях, которые локализованы в существенно магниальных породах (доломиты;

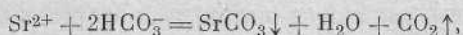
доломитизированные известняки), и не известен для месторождений, залегающих в чистых известняках. Несомненно, что минералообразующие растворы, формировавшие месторождения первой группы, в результате взаимодействия с вмещающими породами содержали повышенное количество магния.

В ряде случаев удается по данным изучения состава жидких включений в кристаллах и из наблюдений над современным минералоотложением установить отношение Mg/Ca карбонатных растворов. На Шорсуйском месторождении оно колеблется от 0.68 до 0.74, очень редко приближаясь к единице. Возможно, что в стадию отложения арагонита оно было немного выше. Для одного из месторождений Сицилии известен анализ вакуоли жидкости из кристалла парагенного сере гипса с отношением Mg/Ca=1.33. Здесь карбонат кальция представлен частично арагонитом. В то же время в растворах, формирующих предкарпатские серные месторождения, отношение Mg/Ca колеблется от 0.60 до 0.63 и далеко от эффективного для садки арагонита.

Таким образом, наличие арагонита в ряде серных месторождений указывает на то, что они формировались из более магниальных растворов, чем месторождения, карбонат кальция в которых представлен кальцитом.

Следует отметить, что в процессе отложения парагенных самородной сере карбонатов, так же как и в случае с серой, наблюдается фракционирование изотопов. Углекислота образуется из углеводородов нефти, поэтому, наследуя их повышенное «биогенное» отношение C^{12}/C^{13} , обогащает парагенный сере кальцит легким изотопом. Отношение C^{12}/C^{13} в карбонатах серных месторождений лежит в пределах от 91 до 95.5, в то время как для морских карбонатов оно колеблется около 89 (Виноградов и др., 1961).

Отложение стронцианита происходит точно так же, как и отложение кальцита:



но только в тех случаях, если в растворах оказывается недостаток ионов Ca^{2+} , SO_4^{2-} и избыток HCO_3^- .

Ф и л о г е н и я с у л ь ф а т о в. На метасоматических месторождениях в парагенезисе с серой отмечается наличие сульфатов стронция, бария и, реже, кальция. Источниками стронция и бария являются замещаемые серой сульфатные породы и хлоридные щелочноземельно-натриевые рассолы, содержащие до 200 мг/л стронция. Так, при формировании Шорсуйского месторождения этими рассолами привносится до 20—40 кг/м³ SrO (Юшкин, 1962).

Минералообразующие растворы всех серных месторождений содержат резко повышенные содержания этих элементов. Д. П. Бобровник (1958) и Б. И. Сребродольский (1965а) считают, что стронций и барий находятся в сероотлагающих растворах в виде бикарбонатов, которые при взаимодействии с сильным анионом SO_4^{2-} кристаллизуются в виде барита и целестина:

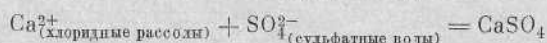
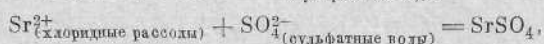
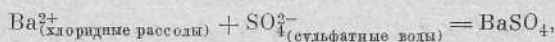


Согласно этой схеме, почти одновременно с сульфатами должен кристаллизоваться кальцит, но подобной ассоциации на серных месторождениях никогда не наблюдалось — кальцитовая и целестиновая или баритовая стадии минерализации всегда разделены длительной серной стадией.

Конечно, отрицать бикарбонатной формы переноса стронция и бария нельзя, так как растворы содержат гидрокарбонатный ион, но основная часть его несомненно находится в виде хлоридов. Об этом говорят как экспериментальные данные, так и повышенные содержания Sr^{2+} и Ba^{2+}

в хлоридных натриевых рассолах, возрастающие с увеличением концентрации хлора. Пересчет результатов анализов на соли получается наиболее увязанным, если учитывать хлоридную форму вхождения этих металлов.

Наблюдения над современными процессами показывают, что из хлоридных натриевых рассолов сульфаты никогда не выпадают — сказывается их бессульфатность. Не могут, как правило, барит и целестин выкристаллизоваться и в виде карбонатов вместе с кальцитом, так как известно, что растворимость SrCO_3 и BaCO_3 растет с повышением концентрации раствора и опережает растворимость CaCO_3 (Виноградов и Боровик-Романова, 1945). Условия для выпадения сульфатов наступают при смешении хлоридных натриевых рассолов с сульфатными водами, когда примесь сульфатной воды несравнимо выше примеси рассола. Это подавляет сульфатредукцию, раствор насыщается гипсом. Растворимость BaSO_4 , а затем и SrSO_4 к моменту насыщения растворов гипсом резко понижается, из них выпадают барит, затем целестин и гипс:



или в молекулярной форме:

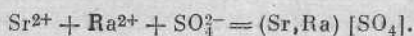


Этими особенностями процесса хорошо объясняется как одностадийность кристаллизации барита, целестина и гипса, так и положение сульфатных стадий в общем порядке смены стадий минерализации, формирующих серные месторождения.

Как указывалось при описании парагенных сере сульфатов, на некоторых месторождениях обнаруживается радиоактивный целестин, содержащий повышенное до $7-8 \times 10^{-8}\%$ количество радия. Геохимическое поведение его аналогично барию и стронцию.

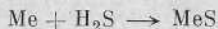
Повышенное содержание радия в хлоридных щелочноземельно-натриевых рассолах было установлено еще В. А. Никитиным (1932), и его геохимия в этих типах вод детально изучена Н. В. Тагеевой (1958). Из табл. 19, в которой сведены данные более 300 анализов вод из района месторождения, участвующих в процессе сероотложения, видно, что радий привносится именно хлоридными натриевыми рассолами, которые по его содержанию (до 4.3×10^{-10} г/л) относятся к типу радиеносных вод. В инфильтрационных водах содержание радия не превышает 3×10^{-11} г/л, и они не могут служить его источником.

Известно, что радий легко соосаждается из растворов с сульфатами свинца, бария, стронция, кальция (перечислены в порядке уменьшения эффективности соосаждения), т. е. с такими элементами, ионный радиус которых близок к ионному радиусу радия. Сульфаты свинца и бария (наиболее эффективные осадители) в процессе сероотложения не участвуют или отлагаются в очень незначительных количествах, в то время как целестин является постоянным спутником серы. Выпадая из раствора в зоне взаимодействия «нефтяных» хлоридных натриевых рассолов с инфильтрационными водами (в зоне формирующегося серного месторождения), он увлекает за собой и радий, который изоморфно входит в решетку целестина на место ионов стронция:



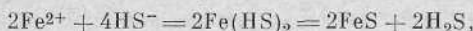
Это свойство целестина использовалось в свое время даже для добычи радия из радиевых вод — радий осаждался при пропускании воды через слой сернокислого стронция (Башилов, 1935).

Ф и л о г е н и я малораспространенных минералов. Инфильтрационные воды в процессе приповерхностной миграции, особенно в районах развития изверженных пород и гидротермальных месторождений, могут обогащаться железом, свинцом, цинком и другими металлами и приносить их в зону формирующегося серного месторождения. Как правило, эти металлы переходят в раствор в сульфатной, реже в карбонатной форме. На сероводородном барьере миграционная способность металлов резко падает, они восстанавливаются до сульфидов по схеме



и выпадают из раствора в виде галенита, сфалерита, гауэрита и т. п.

Схема образования пирита и марказита, как показал Р. Гаррелс (1961), несколько сложнее, им предшествует промежуточное соединение:



В более щелочной среде образуется пирит, в более кислой — марказит, который затем монотропно переходит в пирит.

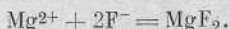
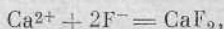
Восстановление металлов начинается и полностью заканчивается еще в слабо сероводородной среде, при поступлении в инфильтрационные воды первых порций хлоридных натриевых рассолов. Поэтому их отложение идет примерно в тех же условиях, что и садка сульфатов, а в минерализационных полостях мономинеральные выделения сульфидов наблюдаются на границе серных и целестиновых зон.

На приносимые в некоторых случаях инфильтрационными водами уран, ванадий, селен сероводород также оказывает осаждающее влияние, переводя их в более восстановленные нерастворимые соединения. Уран, например, содержащийся в инфильтрационных водах в количестве до $n \times 10^{-5}$ г/л (Юшкин, 1962в, 1966д), осаждается из них сероводородом, восстанавливаясь из шестивалентного состояния до четырехвалентного:



Этим объясняется присутствие иногда в парагенезисе с серой карнитита и тюямунита.

Несколько щелочные хлоридные натриевые рассолы обладают способностью насыщаться фтором за счет растворения аутигенного флюорита и фосфатных стяжений обводняемых пород. Концентрация фтора может достигать 5—10 мг/л. Нейтрализация этих растворов сульфатными водами приводит к выпадению из них фтора в виде флюорита или селлаита, обычно ассоциирующих с кальцитом (Юшкин, 1962а):



Щелочность хлоридных натриевых рассолов определяет также их способность разрушать силикаты, переводя часть кремнезема в истинный раствор. Последний мигрирует в зону формирующегося серного месторождения и выпадает в виде опала, халцедона, кварцина или кварца, когда большие объемы сульфатных вод нейтрализуют слабощелочную реакцию нефтяных вод или даже преобразуют ее в слабокислую.

Таким образом, при изменении обстановки минералообразующих растворов от окислительной к резко восстановительной (то же самое при увеличении их минерализации и изменении состава от хлоридно-

сульфатного магний-кальций-натриевого к хлоридному натриевому) кристаллизация минералов сменяется в следующей последовательности: барит → целестин → сульфиды Fe, Pb, Zn, Mn → кремнезем → сера → → кальцит (арAGONIT) → стронцианит → флюорит(?). Она хорошо согласуется с наблюдениями над современным минералообразованием и объясняет порядок смены стадий минерализации в месторождениях серы.

Остановимся очень кратко на характере преобразования органического вещества, в частности нефти, в процессе формирования серных месторождений и генезисе парагенных сере органических минералов. Устанавливается два пути преобразования нефти: 1) анаэробное, а затем субаэральное окисление ее и 2) преобразование нефти в озокерит.

Анаэробное окисление нефти происходит в основном в результате восстановления сульфатов сульфатредуцирующими бактериями. В начальные стадии окисления повышается удельный вес нефти, сернистость, снижается содержание парафина, но возрастает количество ароматических и нафтеновых углеводородов и смол. Это усиливает циклический характер нефти и преобразует ее в тяжелую смолистую беспарафиновую нафтеново-ароматическую разность, а при дальнейшем преобразовании — в мальту. Последующие стадии анаэробного окисления постепенно снижают до 5—20% содержание смол и масел, но повышают почти до 90% содержание асфальтенов. В элементарном составе это отражается снижением содержания C и H и повышением суммы N+S+O до 5—10%. Конечными продуктами анаэробного окисления являются асфальты и асфальтиты. При субаэральном окислении нефти, преимущественно в зоне окисления, эти битумы преобразуются в окискериты и гуминокериты, почти полностью составленные карбоидами и содержащие максимально возможные (до 30%) количества N+S+O.

При прорыве нефти в минерализационные полости по тектоническим нарушениям наступает ее охлаждение в результате резкого адиабатического увеличения объема и дегазации. Создаются условия для кристаллизации парафино-реззиновых и асфальтеновых составляющих, т. е. для образования озокерита.

ОСОБЕННОСТИ МИНЕРАЛОГЕНЕЗИСА В ДРУГИХ ТИПАХ СЕРНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

В сингенетических месторождениях, в частности в современных сероотлагающих водоемах, характер реакций, формирующих минеральный парагенезис серы, тот же, что и в метасоматических месторождениях. Самородная сера отлагается в результате биохимического окисления сероводорода, либо образующегося здесь же в водоеме при редукции сульфатов сульфатредуцирующими бактериями, использующими содержащееся в илах органическое вещество, либо привносимого в водоем извне с подземными водами. Отличительной чертой является то, что серонакопление происходит в нелитофицированном иловом осадке, который вместе с серой и биогенным кальцитом подвергается затем диагенетическим и эпигенетическим преобразованиям: литофикации, перекристаллизации и переотложению минералов.

Формирование парагенезиса серы в гидрогенных месторождениях по характеру процессов также сходно с метасоматическим, но в них почти полностью исключено влияние вмещающих пород. Сероводород в основном образуется не на месте, а мигрирует растворенным в хлоридных щелочно-земельно-натриевых рассолах от более глубоких закрытых нефтяных месторождений к кислородному барьеру. Здесь он окисляется кислородом инфильтрационных вод до элементарной серы. В парагенезисе с серой, как и в метасоматических месторождениях, отлагаются кальцит, арагонит,

целестин, барит, флюорит, минералы кремнезема, минералы радиоактивных элементов. На окислительно-восстановительном барьере скачкообразно падает миграционная способность микроэлементов инфильтрационных вод — Fe, Pb, Zn, Se, V, Ni, Zr, As, W, Be, Li, Mn, Ti и др., которые осаждаются либо восстанавливаясь сероводородом до сульфидов, либо соосаждаясь с парагенными сере минералами. Сера и парагенные ей минералы выполняют полости любого генезиса: поры, каверны, трещины. Форма рудных тел роллообразная, подобная форме эпигенетических урановых тел. Таким образом, генезис гидрогенных месторождений типа выполнения объясним гипотезой А. С. Уклонского (1940), если признать энергетическую роль микрофлоры на обоих этапах процесса $SO_4^{2-} \rightarrow H_2S \rightarrow S$.

Аэрогенные месторождения формируются из сероводорода, внедряющегося в зону окисления в газообразном состоянии путем диффузии через ослабленные участки покрышек над газово-нефтяными залежками и путем эффузии по тектоническим нарушениям. Окисляется сероводород кислородом воздуха; таким образом, реакция



протекает между газообразными системами. В таких условиях накапливаются очень незначительные количества серы, не сопровождающейся какими-либо парагенными минералами, что является характерной чертой этого подтипа месторождений.

В месторождениях смешанного гидрогенно-аэрогенного генезиса периоды гидрогенного минералообразования с характерным для него парагенезисом минералов чередуются с периодами аэрогенного окисления сероводорода, характеризующимися отложением серы, очень редко с незначительным количеством твердых хрупких битумов.

В месторождениях, образовавшихся при разложении серосодержащих битумов, сера накапливается в ряде битуминозных веществ в процессе их стадийного окисления и, наконец, выпадает из растворов в элементарном виде. Так, в результате анаэробного окисления сернистой нефти, содержащей от 0.03 до 5% серы, образуются вначале мальты с содержанием серы 3—9%, затем асфальты (серы 0.3—5.4%), гильсониты, грэемиты (серы 1—7.9%). При метаморфизме нефти в зоне катагенеза она переходит в кериты (серы 16%), антраксолиты (серы 16%); в условиях субаэрального выветривания — в киры, оксикериты, гуминокериты (серы 11.7%). Выделившаяся в результате этих процессов сера образует иногда мономинеральные краткоживущие скопления.

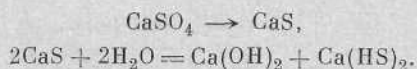
Процессы неполного бактериального и химического окисления сульфидов с образованием элементарной серы детально разобраны С. С. Смирновым (1936) и А. С. Уклонским (1940), поэтому нет необходимости еще раз на них останавливаться.

К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ ПЕРЕОТЛОЖЕНИЯ СЕРЫ

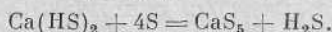
В серных рудах ряда месторождений, особенно предкарпатских, наряду с перекристаллизацией серы отмечаются явления ее переотложения, сопровождавшиеся миграцией серы в пределах серных залежей (Соколов, 1958б; Сребродольский, 1962). Вопрос о механизме переноса серы остается неясным, так как сера не может растворяться водными растворами, из которых происходит минералоотложение. Отсутствие экспериментальных данных не позволяет и нам сделать какое-то определенное заключение, но, анализируя результаты минералогических наблюдений и литературные данные по химии растворов серы, можно наметить пути решения этого сложного вопроса.

Миграция серы, во-первых, возможна и осуществляется на месторождениях в виде раствора в нефти и продуктах ее анаэробного окисления. Об этом говорят резкое повышение содержания серы в парагенных ей битумах, описанные выше явления перекристаллизации скрытокристаллической серы нефтью, явления травления и регенерации кристаллов серы в заполненных нефтью минерализационных полостях. Однако этот способ перераспределения серы реализуется лишь на месторождениях с высоким содержанием битумов в рудах (среднеазиатские, средневожские). Он не может быть привлечен к объяснению перераспределения серы в Предкарпатье, где жидкая нефть в пределы серных залежей в процессе их формирования проникала крайне редко.

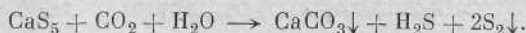
Многие исследователи (Дробышев, 1930; Мурзаев, 1937; М. В. Иванов, в кн. Кузнецов и др., 1962; Сребродольский, 1962; Никитенко, 1966) объясняют перераспределение серы в форме нестойких многосернистых соединений, образующих хорошо растворимые в воде соли. Так, в процессе редукции сульфатов могут образоваться промежуточные между ними и сероводородом сульфид и сульфогидрат кальция. Механизм этого процесса представляется следующим образом. Сульфатредуцирующие бактерии *Vibrio desulfuricans* восстанавливают сульфат до сульфида CaS, который в водной среде гидратируется в сульфогидрат:



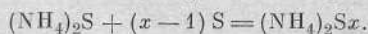
Сульфогидрат, растворяя отложившуюся ранее тонкозернистую серу, переходит в пятисернистый сульфид кальция:



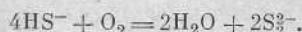
Под действием углекислоты он может разложиться с повторной кристаллизацией серы и вторичного кальцита:



В сероводородной среде тонкодисперсная сера может растворяться и с образованием других полисульфидов, например:

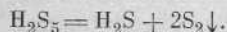


Образование полисульфидов происходит также при медленном окислении ионов сероводородной кислоты кислородом воздуха, например по схеме



Вероятно, перекристаллизацией и перераспределением серы в форме полисульфидов объясняется происхождение тропоморфных руд за счет псевдоморфных на всех экзогенных серных месторождениях.

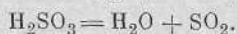
Возможен перенос серы в виде многосернистых водородов и выделение ее в минерализационных полостях при резком снижении парциального давления:



Однако многолетние исследования газов формирующихся серных месторождений, проведенные Е. В. Римским-Корсаковым, показали столь редкое и незначительное их присутствие, что говорить о сколько-нибудь ощутимом переносе серы подобным способом не приходится.

Наблюдения показывают, что миграция серы происходит не только в пределах рудных тел, но и в зоне окисления. Иногда у нижней границы зоны окисления можно наблюдать образование подзоны вторичного обогащения (Гаурдак, Шорсу) с агрегатами скрытокристаллической, натеч-

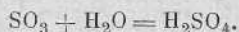
ной и мелкокристаллической серы, тесно ассоциирующейся с вторичным гипсом. Содержание серы в этой подзоне не только повышено по сравнению с остальной частью зоны окисления, но заметно выше, чем в неокисленных рудах. Видимо, при окислении элементарной серы вместе с серной кислотой образуется, как промежуточный продукт, некоторое количество сернистой кислоты — H_2SO_3 . Это очень непрочное вещество, распадающееся на сернистый ангидрид и воду:



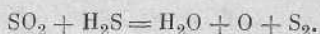
Сернистый ангидрид характеризуется тем, что соединяет в себе и свойства восстановителя, и свойства окислителя. При избытке кислорода он окисляется до серного ангидрида:



переходящего в серную кислоту:



Но на нижней границе зоны окисления, где возможно периодическое поступление из нижних горизонтов сероводорода, сернистый ангидрид восстанавливается до свободной серы:



Здесь и происходит вторичное отложение серы, мигрирующей из более высоких окисляющихся горизонтов.

Эти три способа перекристаллизации, переноса и переотложения серы, по нашему мнению, объясняют все случаи появления на серных месторождениях тропоморфных руд, причем каждый проявляется в определенных, охарактеризованных выше условиях. Переотложение серы сопровождается переотложением кальцита. Механизм последнего процесса не требует пояснений, так как кальцит хорошо растворим в воде.

ВОЗРАСТ СЕРНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Экзогенные месторождения самородной серы локализуются в породах довольно широкого возрастного интервала — от пермских до четвертичных включительно. В последние годы обнаружено несколько серопроявлений и в более древних отложениях, например в верхнекембрийских сульфатно-карбонатных комплексах Иркутского амфитеатра. Как по числу серных месторождений, так и по их запасам резко выделяются пермская и неогеновая системы, включающие свыше 25% общих мировых запасов экзогенной серы (Соколов, 1958а, 1958б).

Если возраст вмещающих серу пород обычно устанавливается довольно легко биостратиграфическими методами, то возраст эпигенетического осернения чаще всего либо неизвестен, либо определяется предположительно и различными исследователями по-разному. Это заставило нас искать критерии для возможно более точного определения времени формирования месторождений, так как знание возраста весьма важно для правильного направления прогнозных поисковых работ.

Одним из таких критериев является форма некоторых минеральных индивидов и агрегатов, на которую в процессе их роста наложило свой отпечаток гравитационное поле Земли. Подобные минералогические отпечатки и уровни, важную роль которых впервые отметил Д. П. Григорьев (1948), широко представлены на всех месторождениях. Это сталактиты, сталагмиты, сталагматы, гроздьевидные, нитевидные, завесобразные натски, асимметричные в результате влияния гравитации в момент роста кристаллы серы и других минералов, образовавшиеся на поверхности

раствора минеральные пленки, перегородки, пояса, «присыпки» на гранях кристаллов. Анализ современной ориентировки этих агрегатов позволяет найти положение горизонтали и вертикали во время формирования, проследить изменение их положения за всю последующую историю и сделать заключение о времени минералообразования.

Подробный разбор вопроса о возрасте отдельных месторождений дан в ряде опубликованных нами работ (Юшкин, 1963а, 1966б). Останемся здесь лишь на конечных результатах, которые отражены на рис. 72. Они позволяют сделать весьма важный вывод: все запасы серы

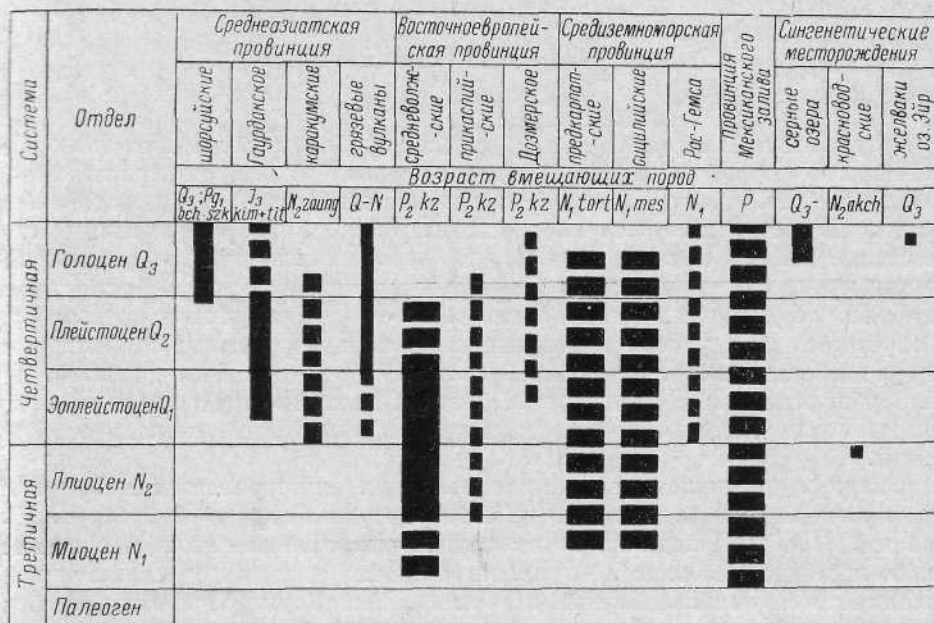


Рис. 72. Время формирования основных экзогенных месторождений самородной серы.

Сплошные колонки — точно установленный возраст; прерывистые — приблизительно установленный возраст; ширина колонок отражает относительный масштаб осернения.

экзогенных месторождений накопились в кайнозойскую эру, реже в верхнетретичное (неогенное) и преимущественно в ее четвертичное время. Формирование многих месторождений продолжается в современный этап. Известно, что вулканогенные серные месторождения также связаны с кайнозойским вулканизмом; таким образом, серо накопление является характернейшей и отличительной чертой минерогенетического облика кайнозойской эры. Трудно судить, имело ли место серообразование в предыдущие эпохи, во всяком случае находок, даже следов древних серных месторождений пока неизвестно. Вероятнее всего, серопроявление было не менее интенсивным и раньше, но древние серные месторождения оказались к настоящему времени разрушенными. Все сероносные структуры имеют тенденцию к подъему, но не к опусканию, и уже в этом заложена дальнейшая судьба серного месторождения — его окисление и эрозия. Отсюда вытекает важность учета при прогнозировании и поисках самородной серы новейшей геолого-геохимической истории рассматриваемых регионов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты минералогического исследования парагенезиса самородной серы имеют не только определенное теоретическое, но и практическое значение. Так, совокупность всех минералогических данных позволяет правильно и довольно детально воссоздать условия формирования месторождений, их особенности, возраст, что весьма важно для выбора направления прогнозных, поисково-оценочных и разведочных работ. Расчет наиболее рациональных технологических схем переработки серных руд требует знания физико-химических свойств и морфологии индивидов и агрегатов, слагающих руды минералов. Все эти сведения довольно детально излагаются в предыдущих главах, здесь же мы рассмотрим ряд вопросов, связанных с прогнозированием и поисками серных месторождений.

Впервые на возможность использования минералогических данных для прогнозирования экзогенных месторождений серы указал А. С. Уклонский (1940). Исходя из своих полностью оправдавшихся представлений о парагенезисе серы и нефти, он заключил, что присутствие в единой ассоциации кальциата, барита, целестина, гипса, сульфидов меди, свинца, цинка, молибдена, серебра, волконскоита, бейделлита, корвуссита, флюорита, селлаита «говорит за возможное нахождение серного и нефтяного месторождения» (стр. 266). Более детально этот вопрос рассмотрен А. С. Соколовым и М. Н. Зайцевой (1965), которые в своей сводной работе наряду с прочими геологическими предпосылками (фациально-литологическими, стратиграфическими, геотектоническими, геоструктурными, структурными) специально выделяют минералого-геохимические. В эту группу вместе с минералогическими предпосылками авторы включают геохимические и гидрогеохимические.

Наши данные, полученные в процессе изучения минералогии серных месторождений и проработки соответствующей литературы, позволяют расширить и конкретизировать применимость минералогических критериев в прогнозировании и поисках экзогенных месторождений серы.

В основе минералогических критериев сероносности лежит использование видового состава и свойств минералов для выявления участков земной коры с теми специфическими условиями, в которых формируется или может формироваться минеральный парагенезис серы. Если все другие геологические критерии вскрывают как бы геолого-геохимический фон процессов сероаккумуляции, то минералогические критерии определяют наличие или отсутствие самих процессов.

Давно замечено, что месторождения самородной серы локализуются в определенных поясах, вытянутых вдоль зон сочленения поднятий с прогибами, вместе с эпигенетическими месторождениями других минералов:

газов, нефти, озокерита, целестина, барита, минералов радиоактивных элементов, меди, селена, ванадия, сульфидов железа, свинца, цинка. Месторождения этого пояса формируются в условиях, сходных с условиями, благоприятными для накопления серы. Положение пояса определяется зоной перехода от резко восстановительных условий к окислительным. Таким образом, первым этапом использования минералогических критериев сероносности в прогнозировании является выявление и картирование пояса месторождений парагенных сере минералов.

Каждый тип эпигенетических месторождений характеризуется наличием зональности второго порядка, определяющейся строго зональной локализацией месторождений различных минералов. Несмотря на то что зональность этих поясов изучалась целым рядом исследователей (Уклонский, 1940; Германов, 1961а, 1961б; Перельман, 1961; Попов и Гусева, 1964, и др.), последовательность ее нельзя считать окончательно выясненной. Однако положение серных месторождений выяснено вполне определенно. Во всех сероносных районах, если двигаться от наиболее глубоко погруженных частей впадин к их периферии, т. е. от восстановительных условий к окислительным, наблюдается следующая смена зон: зона газовых месторождений → зона нефтяных месторождений → → зона серных и озокеритовых месторождений. Следовательно, второй этап прогнозирования заключается в выявлении зоны локализации серных месторождений, обычно совпадающей с зоной наиболее резкого окислительно-восстановительного контраста, в общей зональности эпигенетического пояса.

Однако благоприятна для накопления серы не вся зона смены восстановительных условий окислительными, а лишь участки резкого окислительно-восстановительного барьера, где сероводородные воды по тектоническим нарушениям вклиниваются в область распространения инфильтрационных вод и смешиваются с ними в замкнутых ограниченных участках. В местах постепенной смены условий эпигенетические процессы протекают весьма слабо, но на больших площадях. При этом ни образования, ни накопления серы не происходит — сероводород полностью фиксируется вмещающими породами и микроэлементами инфильтрационных вод, формируя рассеянную эпигенетическую минерализацию в водоносных горизонтах. Поэтому целью третьего этапа прогнозирования, как и целью поисков, является выявление участков перспективной зоны, в которых реализуется формирование минерального парагенезиса серы. На возможность наличия таких участков может указать ряд минералогических признаков. Особое внимание необходимо обращать на следующие моменты.

1. Районы серных месторождений почти всегда отличаются аномальностью содержания сероводорода в подземных водах, горных породах и даже атмосфере. Можно рекомендовать использование газовой съемки, методика которой разработана в 1959 г. Е. В. Римским-Корсаковым.

2. Сероотлагающие растворы не только полностью перерабатывают состав метасоматируемых гипсов, замещая их самородной серой с комплексом парагенных ей минералов, но существенно изменяют и вмещающие породы. Это выражается, например, в том, что пачки глин и мергелей, залегающие между гипсовыми залежами и имеющие сингенетическую кирпично-красную и розовую окраску, в зоне серных месторождений

меняют ее на зеленую, что обусловлено восстановлением под воздействием сероводорода железной «рубашки» глинистых частиц из окисного состояния в закисное. Такое резкое изменение окраски вмещающих пород имеет место, например, в Шорсу и на всех других серных месторождениях Ферганского района (Чангырташ, Октябрьское) и служит здесь надежным поисковым признаком на серу.

3. Наличие сернистой окисленной нафтенно-ароматической нефти с высоким содержанием смол, а также твердых битумов типа асфальтов и асфальтитов, являющихся индикаторами протекавших процессов сульфатредукции, весьма характерно для сероносных районов. То же самое можно сказать и об озокерите. Следует подчеркнуть, что зольный остаток битумов, связанных с серными месторождениями, отличается повышенным содержанием ванадия, никеля, кобальта, меди, урана, галлия, свинца и цинка.

4. Серные месторождения, как правило, окружены первичными ореолами рассеяния (Соколов и Зайцева, 1965), в пределах которых наблюдаются эпигенетические скопления серы и парагенных ей минералов: кальцита, целестина, барита, кварца и его разновидностей, сульфидов. Объем эпигенетической минерализации, заключенной в ореоле, равен или даже превышает объем месторождения, но содержание значительно ниже. Ширина ореола может достигать нескольких километров (Шорсу). Отмечается несовпадение контуров ореолов по различным минералам. Так, кальцитовый и сульфидный (пиритовый) ореолы сдвинуты в сторону усиления восстановительных условий, серный и целестиновый, наоборот, в сторону окислительных. Исходя из этого, представляется полезным проведение в процессе поисков серы минералогической крупномасштабной съемки, в которой нашли бы отражение не только видовой состав, но и типоморфные признаки эпигенетических минералов. Е. В. Римский-Корсаков разработал методику серометрической съемки с экспрессным анализом проб. Проверка ее в Гаурдаке дала положительные результаты.

5. Метасоматические серные месторождения, залегающие в сульфатно-карбонатных комплексах, окружены зоной перекристаллизованных гипсов, являющейся фронтальной зоной метасоматоза. По своим текстурным особенностям гипс зоны предсерной перекристаллизации сходен с гипсом зоны окисления и с гипсом зон поверхностной перекристаллизации, но отличается от них по суммарному изотопному составу кристаллизационной воды и характеру микропримесей (Юшкин, 1964а). Так, в районе Шорсу суммарный изотопный состав кристаллизационной воды такой: залежь «l-k» — первичный гипс — от +3 до +4 ‰, перекристаллизованный — от +1.25 до +2 ‰; залежь «k» — первичный гипс — от +1 до +1.75 ‰, перекристаллизованный — от 0 до +4 ‰. Гипсы Гаурдака, замещаемые серой, содержат воду плотностью +2.40 ‰, что сближает их с шорсуйскими. Кристаллизационная же вода гипсов из зоны окисления и зон поверхностной перекристаллизации значительно легче (от -1 до 0 ‰) и близка к поверхностным (дождевым и талым ледниковым) водам. В перекристаллизованном гипсе понижается количество внеструктурных примесей, но повышается содержание изоморфных (Sr, Ba). Эти особенности позволяют отличать зоны предсерной перекристаллизации от аналогичных зон другого генезиса и использовать их в поисках серы.

6. П. М. Мурзаев (1964б, 1965б) предложил использовать изотопные соотношения серы в сульфатах и углерода в карбонатах для поисков самородной серы. По его мнению, на наличие самородной серы указывают «утяжеленные» (обогащенные S^{34} по сравнению с сульфатами моря) остаточные гипсы, «облегченные» гипсы зон окисления серных месторождений

(отношение S^{32}/S^{34} то же, что и в самородной сере) и «облегченный» кальцит с C^{12}/C^{13} в пределах от 90.5 до 95.5.

7. Довольно надежными минералогическими признаками на серу являются вторичные механические и солевые ореолы рассеяния, а также зона окисления серных месторождений (Соколов и Зайцева, 1965), которые имеют вторичный генезис и поэтому нами не рассматриваются.

Следует подчеркнуть, что использование минералогических критериев в отрыве от геологических данных бессмысленно и должно проводиться в совокупности с фациально-литологическими, стратиграфическими, геотектоническими, геоструктурными, структурными и геохимическими предпосылками сероносности.

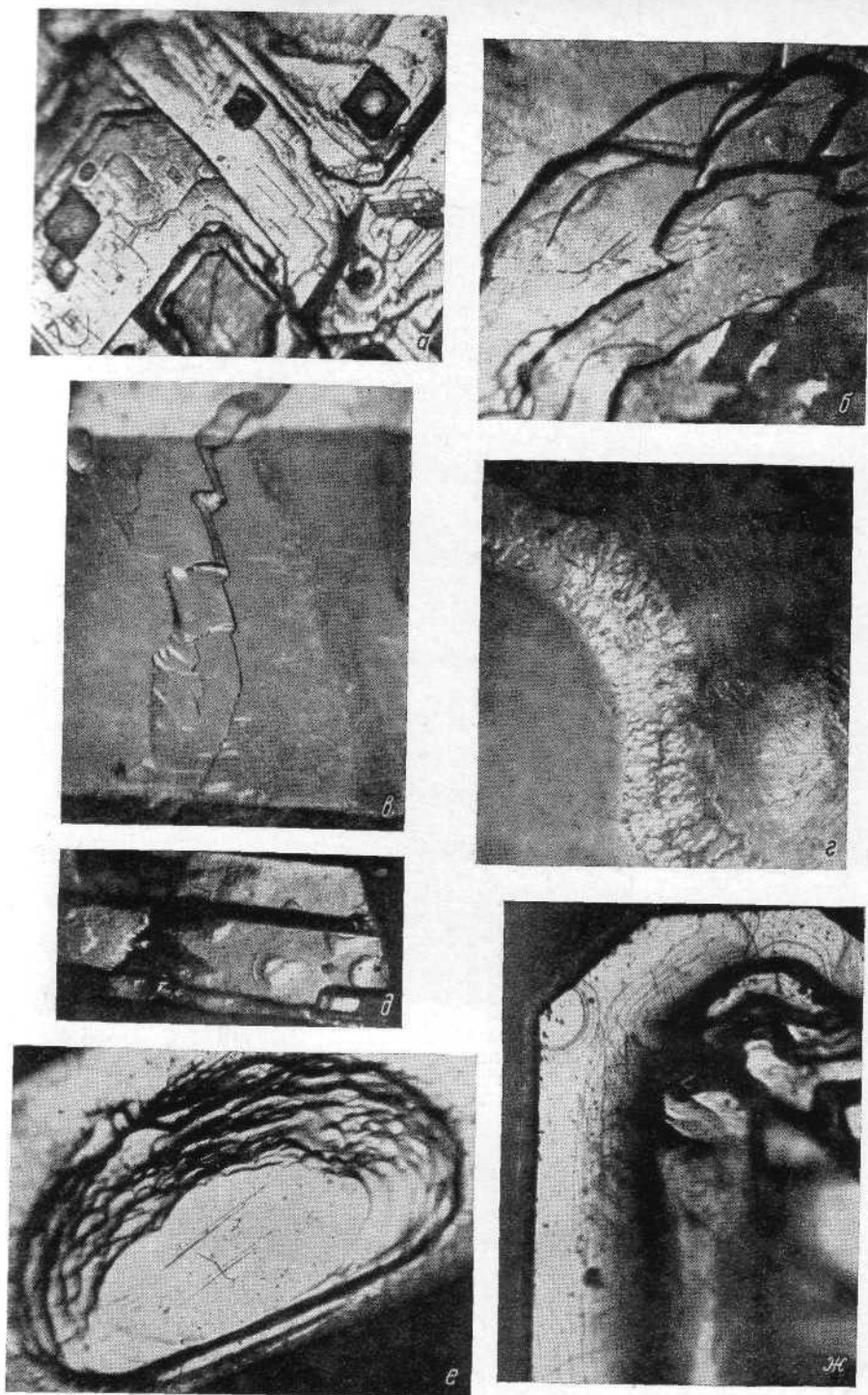


Рис. 14. Скульптуры роста на гранях (001), (111), (113) и (011) кристаллов серы. Увел. 15.

а--б — грань (001), в--д — грань (111), е — грань (113), ж — грань (011).

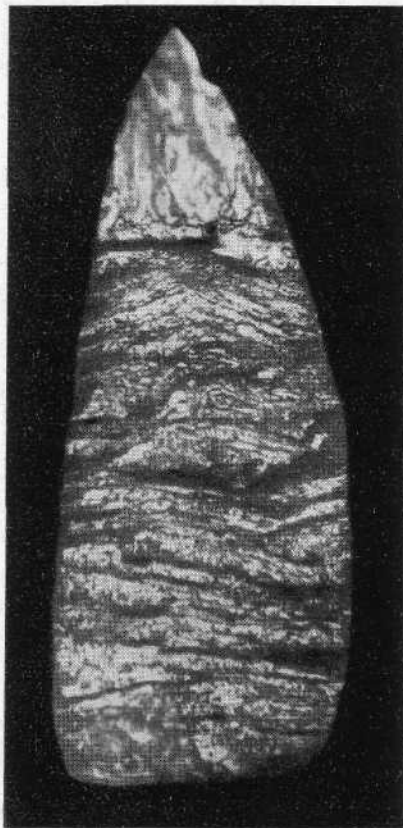


Рис. 16. Видиальная штриховка
на грани дисирамиды $\{111\}$.
Увел. 15.

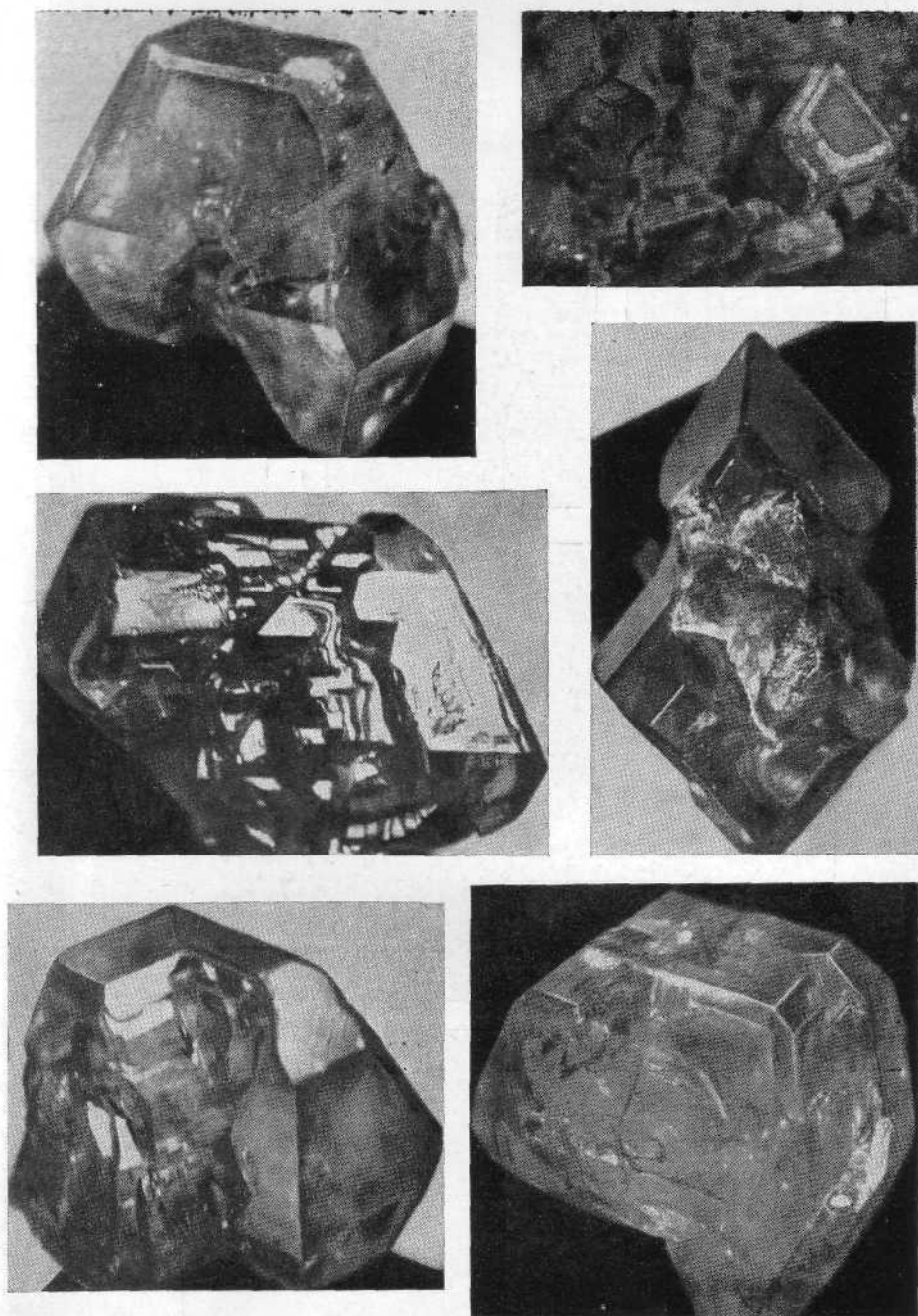


Рис. 20. Примеры скелетных кристаллов серы из Шорсуйского месторождения.

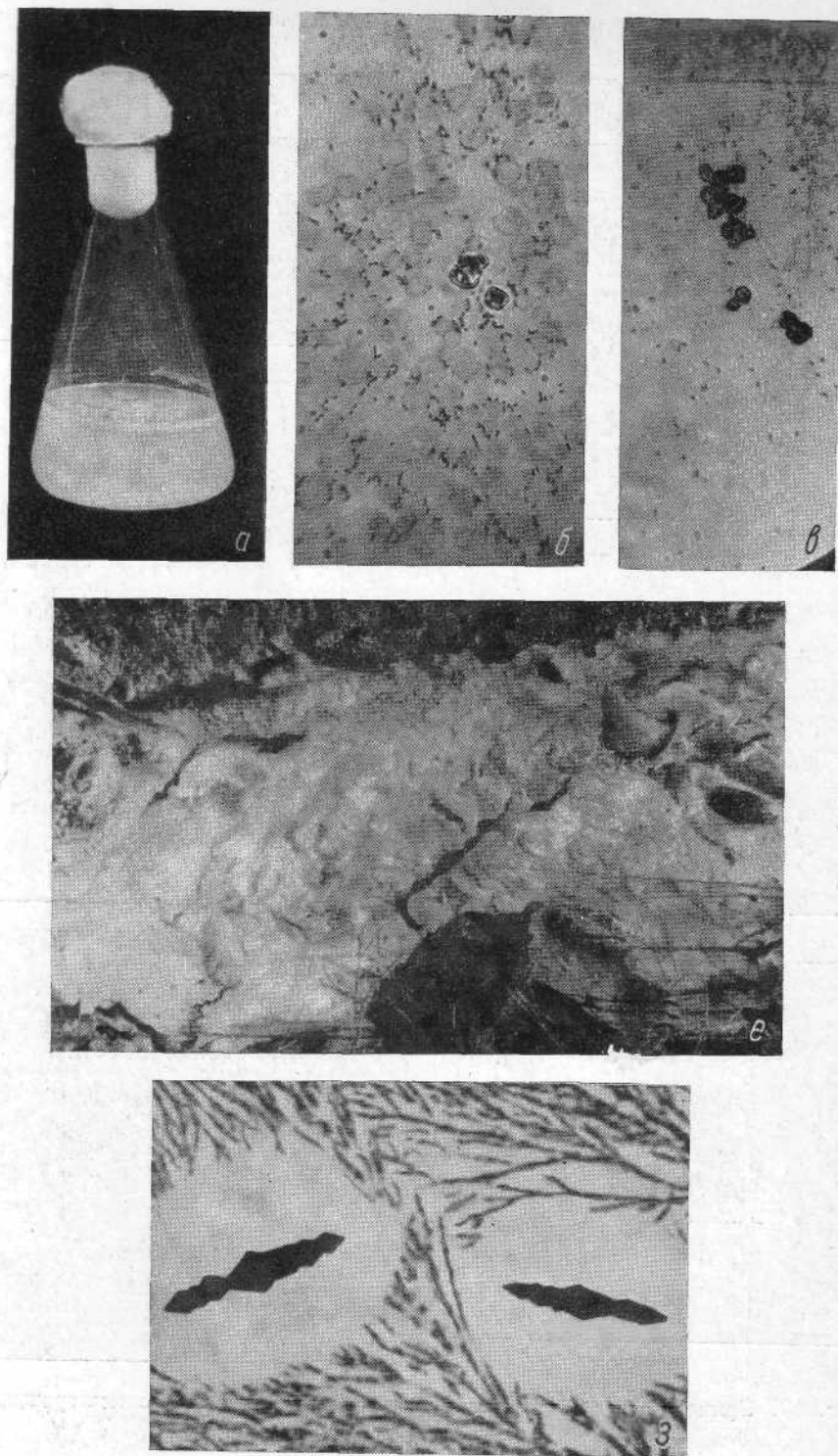


Рис. 29. Зарождение и этапы роста кристаллов серы (фот. М. В. Иванова, Г. И. Каравайко, Г. А. Соколовой и автора). Увел.: б-д — 720; е — 200; ж — 4.

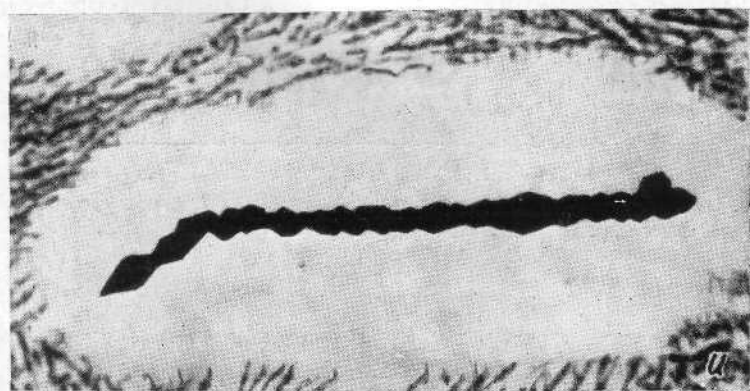
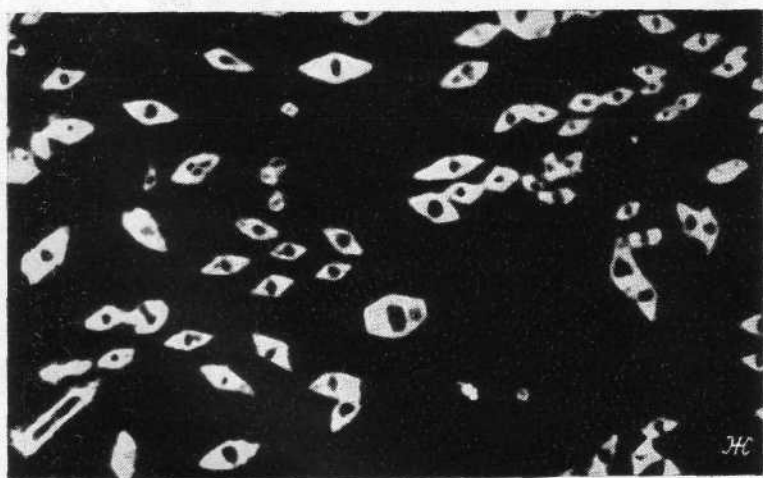
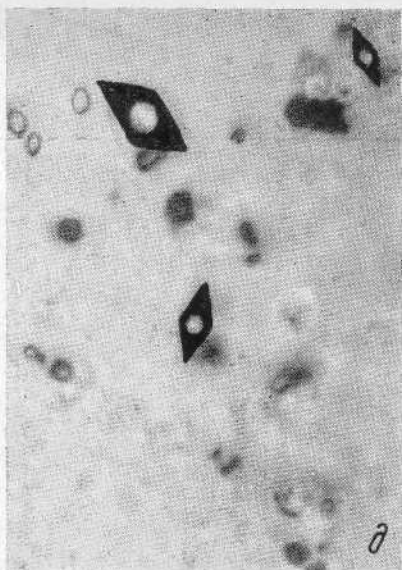
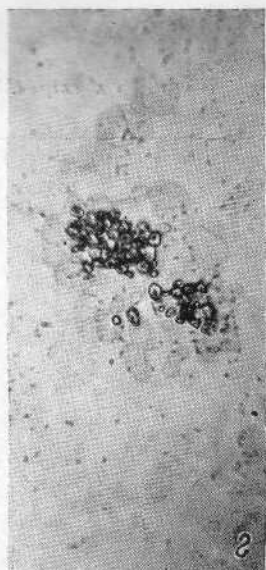


Рис. 29 (продолжение).

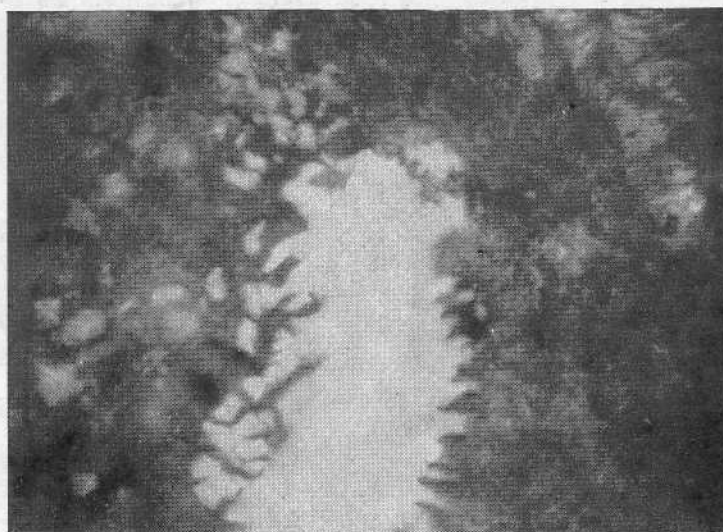
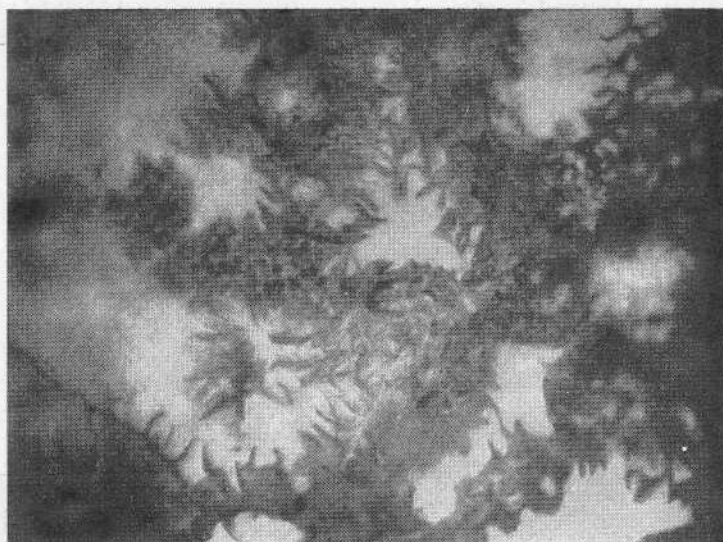


Рис. 46. Перекристаллизация скрытокристаллической серы (белое) в кристаллически-зернистую (темное) по дендритовидным системам трещин. Шорсуйское месторождение. Увел. 10.

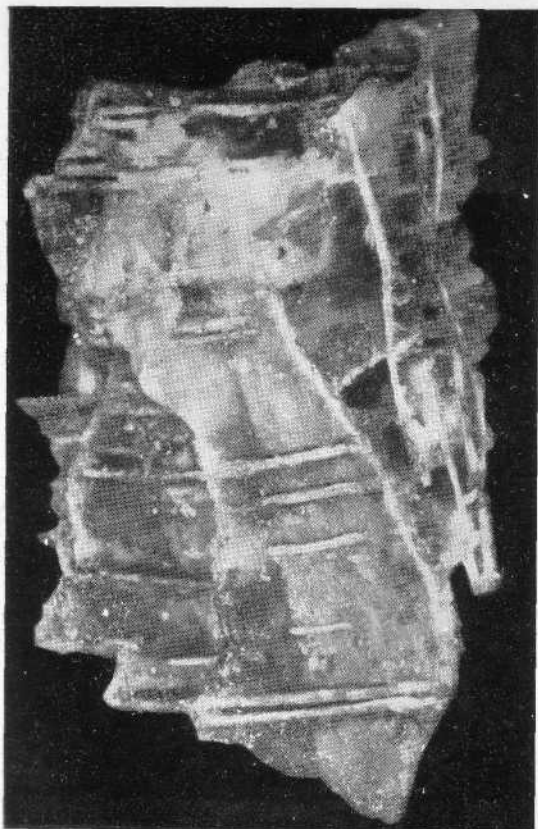


Рис. 50. Коробчатый агрегат кальцита. Шорсу.

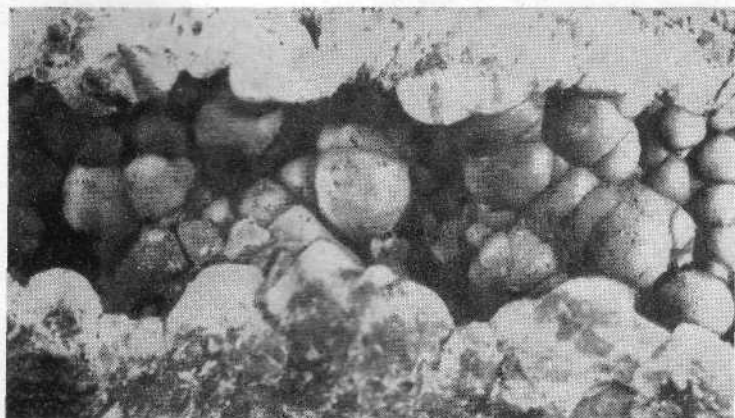


Рис. 53. Сферолиты арагонита. Шорсу.

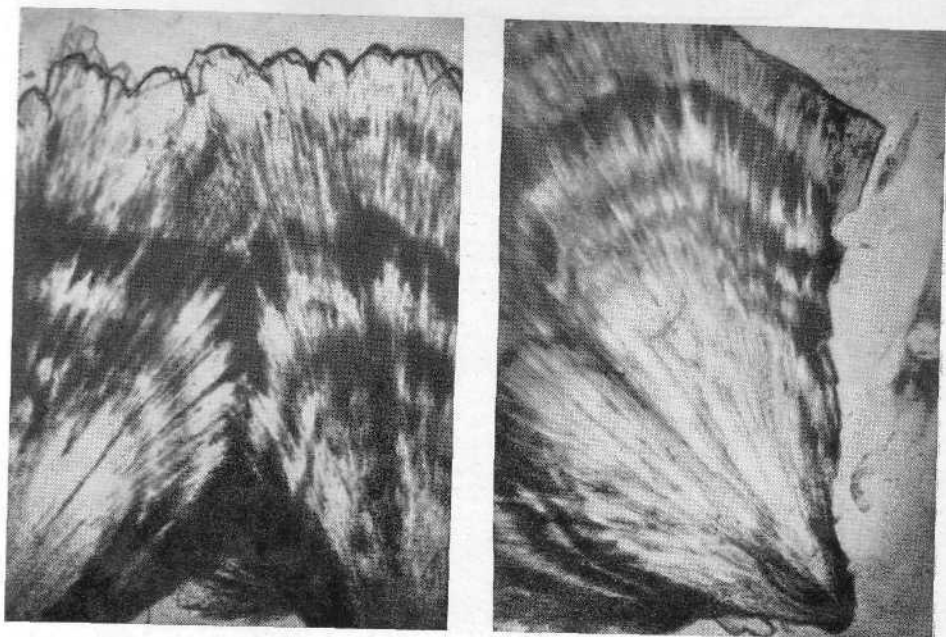


Рис. 60. Зональное строение расщепленных кристаллов целестина из Шорсу. Увел. 15.

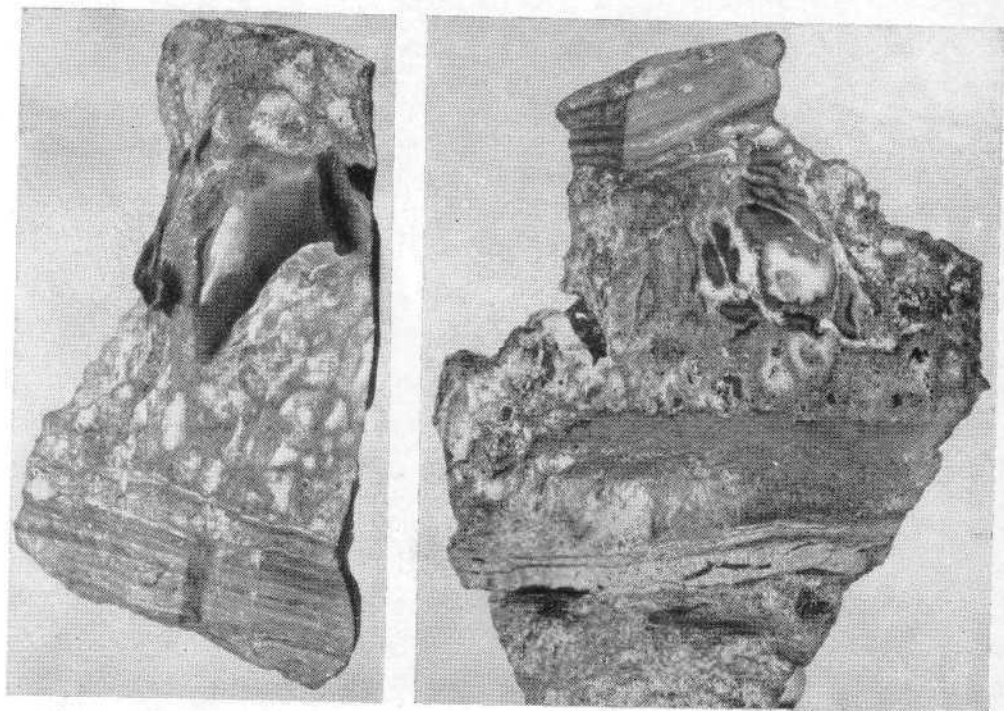


Рис. 64. Выделения халцедона в серно-кальцитовом теле Алексеевского месторождения (фот. А. С. Соколова).

ЛИТЕРАТУРА

- А лек се ен ко И. И. 1964. Геологическое строение, закономерности размещения и условия формирования месторождений серы Предкарпатского бассейна УССР. Изд. Львовск. гос. унив.
- А лек се ен ко И. И., Л. Д. Ар х и по ва. 1963. Текстуры и структуры руд Предкарпатского сероносного бассейна. Тезисы доклада. Изд. Госкомитета по химии, М.
- А ляв д и н В. Ф. 1938. Кристалломорфологическое изучение серы на месторождения Шорсу. Зап. Всесоюзн. минер. общ., ч. 67, вып. 4.
- А ляв д и н В. Ф. 1961. Гониометрический определитель минералов ромбической сингонии. Минер. сб. Львовск. геол. общ., № 15.
- А н ш е л е с О. М. 1943. О прохождении штриховки на гранях кристаллов. Уч. зап. ЛГУ, сер. естеств. наук, № 88.
- А н ш е л е с О. М. 1952. Начала кристаллографии. Изд. ЛГУ.
- Б а к л и Г. 1954. Рост кристаллов. ИЛ, М.
- Б а с к а ко в М. П. 1964. К геохимии серы и селена в осадочных формациях Узбекистана. В кн.: Проблемы геологии и полезных ископаемых Узбекистана. Изд. АН УзССР, Ташкент.
- Б а ш и ло в И. Я. 1935. Месторождения радиоактивных руд Средней Азии и проблемы их использования. В сб.: Минеральные богатства Средней Азии, ОНТИ, М.—Л.
- Б е ло в Н. В. 1947. Структура ионных кристаллов и металлических фаз. Изд. АН СССР, М.
- Б о б ро в н и к Д. П. 1958. Барит и пирротин в тортонских отложениях юго-западной окраины Русской платформы. В кн.: Вопросы минералогии осадочных образований, кн. 5, Изд. Львовск. гос. унив.
- Б о б ро в н и к Д. П., Б. И. С ре б ро до ль с к и й. 1965. Распределение барита и целестина в серных рудах Приднестровья. Литология и полезные ископаемые, № 5.
- Б о го ле по в В. Г. 1955. Два периода метасоматического минералообразования. Зап. Всесоюзн. минер. общ., ч. 94, вып. 2.
- Б о р ис о в В. М. 1960. Физико-химические основы капельной флотации в серных суспензиях. В сб.: Самородная сера, Госгортехиздат, М.
- Б о р ис о в В. М. и Л. П. За се ц к и й. 1960. Основные физико-химические свойства серы. В сб.: Самородная сера, Госгортехиздат, М.
- Б ра н ды бу ра В. М. 1961. О барите Роздольского месторождения самородной серы. Минер. сб. Львовск. геол. общ., № 15.
- Б у д ь ко В. М. 1958. К характеристике некоторых продуктов минерализации разрывных нарушений о. Челекен. В сб.: Геология Закаспия, вып. 1, изд. АН СССР, М.
- Б у р ко в В. В., Е. К. Под по р и на. 1962. Стронций. Изд. АН СССР, М.
- В е р на де с к и й В. И. 1903. О кристаллах α -серы и о русских их месторождениях. Bull. Soc. Natur. Moscou, т. XVI, № 4.
- В е р на де с к и й В. И. 1912. Опыт описательной минералогии, т. I. СПб.
- В е р на де с к и й В. И. 1927. История минералов в земной коре, т. I, вып. 2, Л.
- В и но гра до в А. П., Т. Ф. Бо ро в и к-Ро ма но ва. 1945. К геохимии стронция. Докл. АН СССР, т. 46, № 5.
- В и но гра до в А. П., В. А. Г ри не н ко, В. И. У ст и но в. 1961. Происхождение прикарпатских серных месторождений по изотопному составу S^{32}/S^{34} и C^{12}/C^{13} . Геохимия, № 10.
- В и но гра до в А. П., В. А. Г ри не н ко, В. И. У ст и но в. 1964. Изотопный состав серы и углерода в руде месторождения Шорсу (Узбекистан). Геохимия, № 11.

- Вульф Г. В. 1895. К вопросу о скоростях роста и растворения кристаллических граней. Варшава (переиздано в сб.: Вульф Г. В. Избранные работы по кристаллофизике и кристаллографии, Изд. АН СССР, М.—Л., 1952).
- Гаррелс Р. М. 1961. Скорости химических реакций при низких температурах и давлениях. В сб.: Геохимические исследования, Изд. ИЛ, М.
- Генделев С. Ш. 1959. Штриховка роста на кристаллах и ее минерагенетическое значение. Зап. Всесоюз. минер. общ., ч. 88, вып. 5.
- Германов А. И. 1961а. Геохимические и гидродинамические условия возникновения эпигенетической урановой минерализации в нефте-водоносных горизонтах. Геохимия, № 2.
- Германов А. И. 1961б. Роль органического вещества в образовании гидротермальных сульфидных месторождений. Изв. вузов, Геология и разведка, № 8.
- Гогоберидзе Д. Б. 1952. Некоторые объемные дефекты кристаллов. Изд. ЛГУ.
- Головкинский Н. А. 1869. Описание геологических наблюдений, произведенных летом 1866 г. в Казанской и Вятской губерниях. Материалы для геологии России, т. 1, СПб.
- Горбатов Г. А., Е. В. Рожкова. 1962. Некоторые современные физические методы исследования в применении к изучению вещественного состава минерального сырья. В сб.: Минеральное сырье, вып. 6, Госгеолтехиздат, М.
- Григорьев Д. П. 1947. Как образуются друзы минералов? Природа, № 9.
- Григорьев Д. П. 1948. Минералогические отвесы и уровни. Природа, № 3.
- Григорьев Д. П. 1954. Некоторые явления генезиса минералов в жилах. Зап. Всесоюз. минер. общ., ч. 83, вып. 3.
- Григорьев Д. П. 1956. Перекристаллизация минералов. Зап. Всесоюз. минер. общ., ч. 85, вып. 2.
- Григорьев Д. П. 1961. Онтогенез минералов. Изд. Львовск. гос. унив.
- Григорьев Д. П. 1962. Основы конституции минералов. Госгеолтехиздат, М.
- Григорьев Д. П. 1965. О различии минералогических терминов «скелет», «дендрит» и «спойкилит». Изв. вузов, Геология и разведка, № 8.
- Григорьев Д. П. 1966. Химические примеси и онтогенез минералов. Симпозиум по проблеме изоморфизма. (Тезисы докладов). Изд. ЛГУ.
- Данов А. В. 1936. Об условиях образования месторождений серы в Средней Азии. Тр. ЦНИГРИ, вып. 2.
- Дробышев Д. П. 1930. К вопросу о генезисе месторождений серы Горного Дагестана. Изд. Геолкома.
- Дроماشко С. Г. 1953. К минералогии гипсовых месторождений Приднестровья. Целестин. Уч. зап. Белорусск. гос. унив., вып. 43.
- Дроماشко С. Г. 1956. К минералогии гипсов Приднестровья. В кн.: Вопросы минералогии осадочных образований, кн. 2, Изд. Львовск. гос. унив.
- Дымков Ю. М. 1963. О книге «Онтогенез минералов» Д. П. Григорьева. Зап. Всесоюз. минер. общ., ч. 92, вып. 4.
- Дымков Ю. М. 1966. Минеральные индивиды и минеральные агрегаты. В сб.: Генезис минеральных индивидов и агрегатов, изд. «Наука», М.
- Дэна Дж. и др. 1951. Система минералогии, т. 1, полудом I. Изд. ИЛ, М.
- Иванов М. В. 1957. Участие микроорганизмов в образовании отложений серы в Шорсу. Микробиология, т. 26, № 5.
- Иванов М. В. 1959. Роль сульфатредуцирующих бактерий в образовании сероводорода подземных вод верхнотортонских отложений. Минер. сб. Львовск. геол. общ., № 13.
- Иванов М. В. 1960. Роль микроорганизмов в генезисе и метаморфизации серных месторождений. Журн. общ. биологии, 21, вып. 1.
- Иванов М. В. 1961. Роль микроорганизмов в образовании и разрушении месторождений серы. В сб.: Геологическая деятельность микроорганизмов, Изд. АН СССР, М.
- Иванов М. В. 1964. Роль микробиологических процессов в генезисе месторождений самородной серы. Изд. «Наука», М.
- Изергин В. А. 1930. Алексеевское месторождение серы. Волжская сера, сб. 1, Самара.
- Капитанов М. Д. 1963. О понятии «минеральный агрегат» в связи с текстурами и структурами минеральных скопленений. В сб.: Теоретические и генетические вопросы минералогии и геохимии, Изд. АН УССР, Киев.
- Коган В. Д. 1960. О второстепенных и аксессуарных минералах в гипсах Гаурдака. Зап. Всесоюз. минер. общ., т. 89, вып. 1.
- Коган В. Д. 1962а. К вопросу взаимоотношения гипса и самородной серы. Минер. сб. Львовск. геол. общ., № 15.
- Коган В. Д. 1962б. Основные закономерности размещения и строения серных руд Гаурдака. Докл. АН СССР, т. 142, № 3.
- Козачковский О. Д. 1948. О влиянии рельефа поверхности механических примесей на кристаллизацию жидкостей. Сб. научн. работ Лабор. металлофизики АН СССР, Изд. АН СССР, М.

- Кокшаров Н. И. 1874. Результаты точных измерений кристаллов самородной серы. Зап. Минер. общ.
- Колтун В. И. 1965. О генезисе сероносных известняков Приднестровья в связи с изучением их текстурных особенностей. Минер. сб. Львовск. гос. унив., № 19, вып. 1.
- Коржинский А. Ф. 1956. Некоторые новые данные об изоморфизме и полиморфизме углекислого стронция и кальция. Зап. Всесоюзн. минер. общ., ч. 85, № 4.
- Коршунов Г. С. и В. А. Мокиевский. 1948. Влияние органических добавок на кристаллизацию гомогенных щелочных металлов. Журн. общ. химии, 18, вып. 4.
- Кротов Б. П. 1935. О генезисе Куйбышевских месторождений серы. Сб. статей под ред. А. Е. Ферсмана и Д. И. Щербакова, Изд. АН СССР, М.
- Крылова С. К. 1936. О целестине серных месторождений Средневолжского края. Тр. Ломоносовск. инст. АН СССР, т. VII.
- Кузнецов В. Д. 1954. Кристаллы и кристаллизация. Гостехтеоретиздат. М.
- Кузнецов В. И. и Ю. И. Ветров. 1957. Проявления серы в Прикарпатье. Научн. зап. Львовск. политехн. инст., вып. 62.
- Кузнецов С. И., М. В. Иванов, Н. Н. Ляликowa. 1962. Введение в геологическую микробиологию. Изд. АН СССР, М.
- Куликов Б. Ф. и В. А. Мокиевский. 1960. Расщепленные кристаллы пирита в рудах Кочарского магнетитового месторождения Кустанайской области. Зап. Всесоюзн. минер. общ., ч. 89, вып. 3.
- Лазаренко Е. К. 1947. К минералогии окрестностей Трускавца. Минер. сб. Львовск. геол. общ., № 1.
- Лазаренко Е. К. 1960. Общий минералогический очерк западных областей УССР. Минер. сб. Львовск. геол., общ., № 14.
- Лазаренко Е. К., М. П. Габинет и О. П. Сливко. 1962. Минералогия осадочных утворень Прикарпаття. Вид. ЛДУ, Львів.
- Лазаренко Е. К., С. Ф. Главатских, Б. И. Сребродольский. 1965. Морфологическая характеристика вулканической серы Курильских островов. Минер. сб. Львовск. гос. унив., № 19, вып. 3.
- Лазаренко Е. К., М. М. Сливко. 1958. Целестины Преднестровья. Минер. сб. Львовск. геол. общ., № 12.
- Лазаренко Е. К. и Б. И. Сребродольский. 1959. К морфологической характеристике самородной серы Приднестровья. Минер. сб. Львовск. геол. общ., № 11.
- Лебедева С. И. 1961. О микротвердости минералов. В сб.: Вопросы методов изучения руд и минералов редких элементов, Тр. ИМГРЭ АН СССР, вып. 6.
- Левченко В. М. 1950. О растворимости сульфата кальция. Гидрохимические материалы, т. 17. Изд. Новочеркасск. политехн. инст.
- Леммлейн Г. Г. 1941. Искажение облика кристаллов кварца, обусловленное их положением во время роста. Докл. АН СССР, т. 33, № 6.
- Лисицын А. К. 1963. К характеристике среды при гидрохимических исследованиях. Геохимия, № 2.
- Лучицкий В. И. 1934. Серные месторождения Среднего Поволжья. Минер. сырье, № 9.
- Менковский М. А. 1949. Природная сера. Госхимиздат, М.
- Мерлич Б. В. 1963. Классификация агрегатных разновидностей серы Роздольского месторождения и их генетические соотношения. Тезисы доклада. Изд. Госкомитета по химии, М.
- Мерлич Б. В., Н. М. Даценко. 1964. О природе мономинеральных скоплений скрытокристаллической серы в Роздольском месторождении. Минер. сб. Львовск. гос. унив., № 18, вып. 2.
- Мерлич Б. В., С. М. Спитковская, Н. М. Даценко. 1962. О классификации агрегатных разновидностей серы Роздольского месторождения. Минер. сб. Львовск. геол. общ., № 16.
- Минералы. 1960. Справочник, т. I, Изд. АН СССР, М.
- Миропольский Л. М. 1935а. Характеристика минерального комплекса и основных геохимических процессов в пермских отложениях у с. Сюеева в Татарской республике. Уч. зап. Казанск. гос. унив., т. 95, вып. 5—6.
- Миропольский Л. М. 1935б. К изучению генезиса месторождений серы у с. Сюеева в Татарской республике. Изв. Московск. геол.-гидрогеол. треста, вып. 3.
- Миропольский Л. М. и С. А. Боровик. 1942. Результаты спектрального анализа целестина из верхнемеловых отложений Татарии. Докл. АН СССР, т. 34, № 4, 5.
- Михеев В. И. и И. И. Шафрановский. 1957. Реберные формы и штриховка на кристаллах. Кристаллография, № 1.
- Мокиевский В. А. 1963. Некоторые замечания по книге Д. П. Григорьева «Онтогенез минералов». Зап. Всесоюзн. минер. общ., ч. 92, вып. 4.

- Мокневский В. А., С. Н. Семенюк. 1952. Скелетный рост кристаллов в вязкой среде. Зап. Всесоюз. минер. общ., ч. 81, вып. 2.
- Мокневский В. А., В. М. Титова, З. В. Бартошпийский. 1962. Проявление пластической деформации в алмазе и некоторые вопросы, связанные с пластичностью кристаллов. Зап. Всесоюз. минер. общ., ч. 91, вып. 4.
- Мокневский В. А. и И. И. Шафрановский. 1962. Обобщенный способ описания и изображения реальных кристаллических форм. Зап. Всесоюз. минер. общ., ч. 91, вып. 5.
- (Мурзаев П. М.) Murzaiev P. M. 1937. Genesis of some sulphur deposits of the USSR. Econ. geol., vol. XXXII, № 1.
- Мурзаев П. М. 1939. Краткий обзор теорий и некоторые соображения о генезисе пластовых месторождений серы. Тр. Воронежск. гос. ун-в., т. II, вып. 3.
- Мурзаев П. М. 1964а. Первое Всесоюзное совещание по геологии самородной серы. Изв. АН СССР, сер. геол., № 4.
- Мурзаев П. М. 1964б. О новых поисковых признаках месторождений серы. Сов. геология, № 5.
- Мурзаев П. М. 1965а. Рецензия на книгу М. В. Иванова «Роль микробиологических процессов в генезисе месторождений самородной серы». Изв. АН СССР, сер. биол., № 2.
- Мурзаев П. М. 1965б. Стабильные изотопы — возможные поисковые признаки. Изд. ОНТИ ВИЭМС, М.
- Набоко С. И. 1959. Вулканические эксгальции и продукты их реакций. Тр. Лаб. вулканологии АН СССР, вып. 16.
- Наковник Н. И. 1958. Определение количественного изменения вещества при гидротермальном метасоматозе. Зап. Всесоюз. минер. общ., т. 87, вып. 4.
- Никитенко И. А. 1966. Типы руд Роздольского серного месторождения, их промышленно-генетическая классификация, условия образования и вторичные изменения. Изд. МГРИ, М.
- Никитин Б. А. 1932. Содержание радия в буровых водах нефтепромыслов Ферганской области. Докл. АН СССР, сер. А, № 1.
- Отрешко А. И., О. Т. Степаненко. 1966. Серовосные комплексы палеозойских отложений Среднего Поволжья и Приуралья. Литология и полезные ископаемые, № 3.
- Ошис Ф. и А. Иевиньш. 1956. Различные модификации карбонатов кальция. Уч. зап. Латвийск. гос. ун-в., т. IX, хим. фак., вып. III.
- Перельман А. И. 1961. Геохимия энгенетических процессов (зона гинергенеза). Изд. «Высшая школа», М.
- Петров Н. П. 1955. Условия образования одного из серных месторождений в юго-западных отрогах Гиссара. Зап. Узбекистанск. отд. Всесоюз. минер. общ., вып. 8.
- Петрунь В. Ф. 1958. О мозаичном строении кристаллов кальцита. Тр. Криворожск. горнорудн. инст., сер. геол. и минер., вып. 2.
- Писаренко А. П., К. А. Поспелова, А. Г. Яковлев. 1964. Курс коллоидной химии. Изд. «Высшая школа», М.
- Попов В. И., А. К. Гусева. 1964. Зональность рудопроявлений Средней Азии, парагенных с нефтью и газом. В сб.: Рудовосные осадочные формации и рудная зональность артезианских нефтегазоносных бассейнов Средней Азии, Изд. «Недра», М.
- Попов С. П. 1900. Материалы для минералогии Крыма. III. Bull. Soc. Natur. Moscou, т. XIV.
- Попов С. П. 1903. Материалы для минералогии Крыма. V. Bull. Soc. Natur. Moscou, т. XVI.
- Попов С. П. 1938. Минералогия Крыма. Изд. АН СССР, М.
- Прянишников С. Е. 1932. Новые месторождения серы в Южной Фергане. Осведомит. бюлл. Средазгеолразведки, 2, № 1, Ташкент.
- Прянишников С. Е. 1934. Серный колчедан из Шорсу. В сб.: За недра Средней Азии, № 4, ОГИЗ, М.
- Пудовкина И. А. 1957. Точные методы определения отражательной способности и твердости рудных минералов. В сб.: Современные методы минер. иссл. горных пород, руд и минералов, Госгеолтехиздат, М.
- Разумовский Н. К. 1960. Облик кристаллического зерна и его связь с внутренним строением. Минер. сб. Львовск. геол. общ., № 14.
- Рожкова Е. В. и Н. В. Соловьев. 1937. К вопросу образования сферолитовых и оолитовых структур. Бюлл. МОИП, 15 (4).
- Розенберг М., Л. Поспишил. 1953. К вопросу изучения серных бактерий. Чехословацкая биология, т. 2, вып. 2, М.
- Роскош Я. Т. 1962. До кристалломорфології целестину Придністров'я. Матер. з геол. та геохім. кор. копал. України. Вид. АН УРСР, Київ.
- Роскош Я. Т. 1963. О целестине серных месторождений Приднестровья. Тезисы доклада. Изд. Госкомитета по химии, М.

- Рудник В. А. 1962. Определение количественного изменения вещества при метасоматических процессах. Зап. Всесоюзн. минер. общ., ч. 91, вып. 6.
- Сахаров В. В. 1947а. К вопросу о генезисе месторождений самородной серы в Шорсу. ГИГХС МХП. Техническая информация, № 1.
- Сахаров В. В. 1947б. Структурно-литологическая съемка серного месторождения Шор-су. МХП, труды институтов. Госхимиздат, М.
- Сахарова М. С. и А. Г. Трухачева. 1959. Минералого-петрографическое изучение серных руд Роздольского месторождения. Тр. ГИГХС, вып. 5.
- Секанина И. 1962. Интерференционный плеохроизм. Минер. сб. Львовск. геол. общ., № 16.
- Сидоренко М. Д. 1904. Описание некоторых минералов и горных пород из гипсовых месторождений Хотинского уезда Бессарабской губернии. Зап. Новоросс. общ., т. XXVII, Одесса.
- Спрота Н. Н. 1962. Влияние включений на процесс кристаллизации. В сб.: Кристаллизация и фазовые переходы, Минск.
- Скиба Н. С. 1961. Типы кристаллов целестина из меловых и третичных отложений Ферганской впадины. Изв. АН КиргССР, сер. естеств. и техн. наук, т. III, вып. 4.
- Скиба Н. С., Н. П. Юшкин. 1961. Кальцитовые оолиты рудника Шорсу. Зап. Киргизск. отд. Всесоюзн. минер. общ., № 2.
- Слюсарева М. Н. 1932. Кальциевый целестин из Шорсу. Осведомит. бюлн. Средазгеодразведки, № 1, Ташкент.
- Смирнов С. С. 1936. Зона окисления сульфидных месторождений. ОНТИ, Л.
- Соколов А. С. 1953. О некоторых закономерностях геологического строения и размещения осадочных месторождений самородной серы. Докл. АН СССР, т. 89, № 4.
- Соколов А. С. 1956. Геологические закономерности размещения серных месторождений. Бюлл. МОИП, отд. геол., т. 31, вып. 3.
- Соколов А. С. 1958а. Геологические закономерности строения и размещения осадочных месторождений самородной серы. Автореф. докт. дисс. ГИГХС, М.
- Соколов А. С. 1958б. Основные закономерности геологического строения и размещения осадочных месторождений самородной серы. Сов. геология, № 5.
- Соколов А. С. 1958в. Основные геологические закономерности размещения серных месторождений. Геол. сб. Львовск. геол. общ., № 5.
- Соколов А. С. 1959. Геологические закономерности строения и размещения месторождений самородной серы. Тр. ГИГХС, вып. 5.
- Соколов А. С. 1965. О генезисе месторождений самородной серы. Литология и полезные ископаемые, № 2.
- Соколов А. С. и М. Н. Зайцева. 1958. Особенности геологического строения и типы руд Роздольского серного месторождения. Тр. ГИГХС, вып. 4.
- Соколов А. С. и М. Н. Зайцева. 1965. Методические указания по поискам осадочных месторождений самородной серы. Сб. аннотаций н.-иссл. работ за 1957—1964 гг., вып. II, ГИГХС МХП СССР.
- Соколова Г. А., Г. И. Каравайко. 1964. Физиология и геохимическая деятельность тионовых бактерий. Изд. «Наука», М.
- Сребродольский Б. И. 1960. О двойниках серы из Приднестровья. Минер. сб. Львовск. геол. общ., № 14.
- Сребродольский Б. И. 1961а. Особенности морфологии и парагенезис самородной серы Прикарпатья. Карпатско-Балканск. геол. ассоц. Матер. комисии минералогии и геохимии, № 1, Львов.
- Сребродольский Б. И. 1961б. До мінералогічної характеристики сірчаных родовищ Придністров'я. Тези доповідей Ювілейної наукової сесії ЛДУ. Львів.
- Сребродольский Б. И. 1962. Минералогия серных месторождений Приднестровья. Изд. Львовск. гос. унив.
- Сребродольский Б. И. 1963. Про скульптуру граней кристалів самородної сірки. Збірник робіт аспірантів. Природничі науки. Від. Львівск. держ. унів.
- Сребродольский Б. И. 1964. Бариты серных месторождений Приднестровья. Минер. сб. Львовск. гос. унив., № 18, вып. 3.
- Сребродольский Б. И. 1965а. О минеральных ассоциациях серных руд Роздольского месторождения. Геология рудных месторождений, № 5.
- Сребродольский Б. И. 1965б. К геохимии строения в продуктивной толще серных месторождений Приднестровья. В сб.: Геология и геохимия месторождений твердых горючих ископаемых, вып. 1, изд. «Наукова думка», Киев.
- Сребродольский Б. И. 1966. Особенности роста кристаллов и двойников самородной серы. В сб.: Генезис минеральных индивидов и агрегатов, Изд. «Наука», М.
- Сребродольский Б. И., Л. Д. Архипова, Г. В. Кузнецов. 1959. О находке гауэрита в Роздольском месторождении самородной серы. В сб.: Проблемы геохимии, вып. 1, Изд. Львовск. гос. унив.

- Сребродольский Б. И., Н. П. Юшкин. 1965. Определение твердости кристаллов самородной серы Шорсуйского и Роздольского месторождений. Минер. сб. Львовск. геол. общ., № 18, вып. 4.
- Сребродольский Б. И., Н. П. Юшкин. 1966а. Сравнительная кристалломорфологическая характеристика прикарпатской и среднеазиатской серы. Зап. Всесоюзн. минер. общ., вып. 3, ч. 96.
- Сребродольский Б. И., Н. П. Юшкин. 1966б. Исследование твердости самородной серы методом вдавливания. В сб.: Конституция и свойства минералов, вып. 1, Киев.
- Тагеева Н. В. 1958. Геохимия и происхождение радия в пластовых хлоридных щелочнопоземельно-натриевых рассолах. Тр. лабор. гидрогеологии, АН СССР, т. XX, М.
- Татаринов П. М. 1935. Сера. Глава в кн. Татаринов П. М. и др. Курс нерудных месторождений, ч. 1, Горгеонефтеиздат, М.
- Трухачева А. Г. 1955. К литологии серных руд Роздольского месторождения. Тр. ГИГХС, вып. 2.
- Трухачева А. Г. 1960. К литологии серных руд месторождений Прикарпатья. Тр. ГИГХС, вып. 6.
- Трухачева А. Г. 1963. Серные руды месторождения Прикарпатского бассейна. Тезисы доклада. Изд. Госкомитета по химии.
- Уклонский А. С. 1928. Месторождение Шорсу. III Всесоюзн. съезд геологов. Ташкент.
- Уклонский А. С. 1935. Геохимическая характеристика Шорсуйского серного района. В сб.: Полезные ископаемые Шорсу, Ташкент.
- Уклонский А. С. 1940. Парагенезис серы и нефти. Изд. Узбекск. фил. АН СССР, Ташкент.
- Уклонский А. С. 1955. Геологическое значение изотопов. Тр. Ср.-Аз. гос. унив., вып. 63, кн. 6.
- Уклонский А. С. и Ф. И. Акмаева. 1965. Спектральное исследование самородной серы. Докл. АН УзССР, № 1.
- Уклонский А. С., В. М. Глущенко, Л. П. Крайнова. 1965. Изотопный состав вод Узбекистана. Изд. «Наука» УзССР.
- Федоров Е. С. 1901. Курс кристаллографии. СПб.
- Федоров Е. С. 1915. Процессы кристаллизации. Природа, декабрь.
- Хонигман В. 1961. Рост и форма кристаллов. ИЛ, М.
- Чухров Ф. В. 1955. Коллоиды в земной коре. Изд. АН СССР, М.—Л.
- Шайнюк А. И. 1965. О псевдоморфозах кварцина и некоторых геохимических процессах в продуктивной толще Роздольского месторождения серы. В сб.: Геология и геохимия месторождений твердых горючих ископаемых, № 1, Изд. «Наукова думка», Киев.
- Шафрановский И. И. 1956. Универсальный принцип симметрии и форма морской гальки. Минер. сб. Львовск. геол. общ., вып. 10.
- Шафрановский И. И. 1957. Кристаллы минералов. Плоскогранные формы. Изд. ЛГУ.
- Шафрановский И. И. 1959. Ложные формы кристаллов и их минерагенетическое значение. Зап. Всесоюзн. минер. общ., ч. 87, вып. 1.
- Шафрановский И. И. 1960а. Лекции по кристалломорфологии минералов. Изд. Львовск. гос. унив.
- Шафрановский И. И. 1960б. Возможность использования кристаллохимического анализа для решения минерагенетических задач. Зап. Всесоюзн. минер. общ., ч. 89, вып. 1.
- Шафрановский И. И. 1961. Кристаллы минералов. Кривогранные, скелетные и зернистые формы. Госгеолтехиздат, М.
- Шафрановский И. И. 1964. К вопросу об уточнении универсального принципа симметрии Кюри. Зап. Всесоюзн. минер. общ., ч. 93, вып. 4.
- Шафрановский И. И. и В. А. Мокриевский. 1956. Условия роста, геометрия и симметрия скелетных кристаллов. Зап. Всесоюзн. минер. общ., ч. 85, вып. 2.
- Шкляревский О. А. 1903. Кристаллы серы из Чаркова и с о. Челекена. Bull. Soc. Natur. Moscou, т. XVI, № 4.
- Штрунц Х. 1962. Минералогические таблицы. Госгортехиздат, М.
- Шубников А. В. 1935. Как растут кристаллы. Изд. АН СССР, М.
- Шубникова О. М. 1940. Сера. Минералы СССР, т. 1. Изд. АН СССР, М.
- Щербаков Д. И. 1926. О минералогии окрестностей селения Ляган в Южной Фергана. Докл. АН СССР, сер. А.
- Юшкин Н. П. 1960. О роли флотации в минералообразующих процессах. Зап. Всесоюзн. минер. общ., ч. 89, вып. 6.
- Юшкин Н. П. 1962а. О признаках гидротермальной деятельности в нефтеносных районах Средней Азии. Геология нефти и газа, № 1.

- Юшкин Н. П. 1962б. Геологические особенности и генезис серных месторождений района Шорсу (Узбекская ССР). Изв. АН СССР, сер. геол., № 4.
- Юшкин Н. П. 1962в. Особенности современного сложения серы из подземных вод. Геохимия, № 8.
- Юшкин Н. П. 1962г. К геохимии стронция и бария в процессе сероотложения. Геохимия, № 12.
- Юшкин Н. П. 1963а. Минералогические отвалы и уровни на месторождении серы Шорсу. Зап. Всесоюз. минер. общ., ч. 92, вып. 1.
- Юшкин Н. П. 1963б. Метасоматический тип месторождений самородной серы и его место в общей схеме катагенеза. Тезисы докладов, представленных на заседание по геологии самородной серы. Изд. Госкомитета по химии.
- Юшкин Н. П. 1963в. Серные осыпи. Бюлл. МОИП, отд. геол., т. XXXVIII, вып. 4.
- Юшкин Н. П. 1964а. О перекристаллизации гипса сероотлагающими растворами. Зап. Всесоюз. минер. общ., ч. 93, вып. 1.
- Юшкин Н. П. 1964б. О перспективах переносности Южного Тимана. Промышленность горнохимического сырья и природных солей. Информ. бюлл. ГИГХС, вып. 1.
- Юшкин Н. П. 1964в. Нефтепоисковое значение самородной серы. Геологические исследования на нефть и газ в Волго-Уральской области. ЦНИИТЭНефтегаз.
- Юшкин Н. П. 1964г. Особенности геологического строения и генезис Октябрьского месторождения самородной серы. Зап. Таджикск. отд. Всесоюз. минер. общ., вып. 2.
- Юшкин Н. П. 1964д. Минеральный состав серных руд Шорсуйского месторождения. Узбекск. геологич. журн., № 6.
- Юшкин Н. П. 1965. О книге М. В. Иванова «Роль микробиологических процессов в генезисе месторождений самородной серы». Литология и полезные ископаемые, № 1.
- Юшкин Н. П. 1966а. О книге Г. А. Ильинского «Определение микротвердости минералов методом вдавливания». Геология и разведка, № 1.
- Юшкин Н. П. 1966б. Возраст экзогенных месторождений серы. Литология и полезные ископаемые, № 1.
- Юшкин Н. П. 1966в. Генетическая классификация месторождений самородной серы. Изв. АН СССР, сер. геол., № 2.
- Юшкин Н. П. 1966г. Морфология и рост расщепленных кристаллов целестина. В сб.: Генезис минеральных индивидов и агрегатов (онтогенез минералов), изд. «Наука», М.
- Юшкин Н. П. 1966д. К геохимии урана и радия в процессе сероотложения. Изв. вузов, Геология и разведка, № 12.
- Юшкин Н. П. 1966е. Морфология и рост реальных кристаллов самородной серы в Шор-Су. Минер. сб. Львовск. гос. ун-в., № 20, вып. 3.
- Юшкин Н. П., Б. И. Сребродольский. 1965. К изучению состава жидких включений в кристаллах самородной серы. Минер. сб. Львовск. гос. ун-в., № 19, вып. 2.
- Яковлева Н. А., Н. П. Юшкин. 1962. К вопросу о генезисе серного месторождения Шорсу. Узбекск. геол. журн., № 3.
- Abrahams S. C. 1955. The crystal and molecular structure of orthorhombic sulfur. Acta crystallogr., vol. 8, № 11.
- Aminoff G. 1927. Über Verdampfung von rhomb. Schwefel. Z. Kristallogr., № 65.
- Ault W. U., I. L. Kulp. 1959. Isotopic geochemistry of sulphur. Geochim. et cosmochim. acta, vol. 16, № 4.
- Barnes V. E. 1933. Metallic minerals in anhydrit caprock Winnfield salt dome, Louisiana. Amer. Mineralogist, vol. 18, № 8.
- Becking B. A. and oth. 1960. Limits of the natural environment in terms of pH and Oxidation—Reduction potentials. J. Geol., vol. 68, № 3.
- Berg G. 1917. Zur Bildung von Schwefel im Gips. Zeitschrift für praktische Geologie, Hf. 11/12.
- Bischof G. 1863. Lehrbuch der chemischen und physikalischen Geologie. Bonn.
- Bolewsky A. 1935. O złożu siarki w Posądy. Sprawozdania polskiego Instytutu geologicznego, t. VIII, Z. 3.
- Bragg W. L. 1924a. The structure of aragonite. Proc. Roy. Soc., London, vol. 105, A.
- Bragg W. L. 1924b. The refractive indices of calcite and aragonite. Proc. Roy. Soc. London, vol. 105, A.
- Brown L. S. 1930. Types occurrence and probable origin of Texas celestite. Amer. Mineralogist, vol. 15, № 3.
- Brown L. S. 1931. Car-rock petrography. Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geologists, vol. 15, № 5.
- Burwell I. T. 1937. Structure of β -Sulphur. Z. Kristallogr., № 97, A.
- Calderon S. 1910. Los minerales de España, t. I, Madrid.

- Calderon S. und Tenne. 1902. Die Minerallagerstutten d. Iberischen Halbinsels, Berlin.
- Curie P. 1908. Sur la symetrie dans les phenomenes physiques. Oeuvres de P. Curie. Paris.
- Curl R. L. 1961. Aragonite-calcite problem. Bull. Geol. Soc. America, vol. 71, № 12. pt. 2.
- Czerminski J. 1960. Struktury mikroorganogeniczne siarki rodzimej w tortonie. Kwart. geolog., t. IV, № 2.
- Dasgupta D. R. 1964. The oriented transformation of aragonite into calcite. Mineral. mag., vol. 33, № 265.
- Dessau G., M. L. Jensen, N. Nakai. 1962. Geology and isotopic studies of Sicilian sulphur deposits. Econ. Geol., vol. 37, № 3.
- Dolomieu D. 1788. Memoires sur les iles Ponces. Paris.
- Enderes H. A. 1926. The crystallization of sulphur in rubber. J. Coll. Chem., № 1.
- Feely N. W. and I. U. Kulp. 1957. Origin of Golf. Coast salt dome sulphur deposits. Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geologists, vol. 41, № 8.
- Findlay A. 1946. The Phase Rule and its Application, S. th. ed. Dover Publications, Inc. New York.
- Goldman M. I. 1952. Deformation, Metamorphism and Mineralization in gypsum-anhydrite caprock. Bull. Geol. Soc. America, t. 50.
- Goldschmidt V. 1897. Atlas der Krystallformen. Bd. VIII. Text und Atlas. Berlin.
- Conzaler-Reyna. 1959. The sulphur deposits of San-Rafael, Huascoma, S. L. P. Mexico. Gerlands Beitr. Geophys., vol. 68, № 3.
- Groth P. 1874. Tabellarische Übersicht der einfachen Mineralien nachihren kristallographisch-chemischen Beziehungen. Braunshweig.
- Gualtieri R. 1949. The origin of Italian sulphur. New lines of research, UNESCO Expeience Paper.
- Gualtieri R. 1959. Sulla formazione di minerale soltiferi o di calcarea da racce solfatiche. Ind. mineraria, vol. 10 (2 nd. ser.).
- Hanna M. A. and G. Wolf. 1934. Texas and Loiusiana salt dome cap rock minerals. Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geologists, vol. 18.
- Hartman P. and W. Perdok. 1955. On the relations between structure and morphology of crystals. Acta crystallogr., vol. 8, № 1.
- Hofman H. O. and W. Mostowitsch. 1910. The reduction of calcium sulphate. Amer. Inst. Min. Met. Engng. Trans., vol. 41.
- Holland H. D., M. Bercsik, J. Munoz, U. M. Oxburg. 1963. The coprecipitation of Sr^{2+} with aragonite and of Ca^{2+} with strontianite between 90° and 100° C. Geochim. et Cosmochim. acta, vol. 27, № 9.
- Huggins M. L. 1922. The crystal structures of aragonite ($CaCO_3$). Phys. Rev., 2. nd. ser., vol. 19.
- International Critical Tables. 1926—1930. McGrak-Hill Book Company Inc. New York.
- Kahler E. 1961. Schwefelkristalle von Madriach (Koralpe, Steiermark). Carinthiall. № 71.
- Kleber W. 1954. Krystallwachstum, Morphologie und Struktur. Acta crystallogr., vol. 7, 10.
- Kleber W. 1956. Über Hypomorphie. Wiss. Z. Humboldt-Univ., Berlin, Bd. 5, № 1.
- Kolthoff I. 1922. Über die aggressive Kohlensäure und die Wasserstoffion bei der Wasseruntersuchungen. Z. Unters d. Nahr. u. Genussnitt, № 43.
- Kössel W. 1927. Nachr. Acad. Wiss. Göttingen. Jahtesber. Math.-phys. Kl., № 135.
- Köster H. M. 1959. Das Debye-Scherer Diagramm des rhombischen Schwefels. Beitr. Mineral. und Petrogr., Bd. 6.
- Kreutz S. 1916. O siarce i barycie złoža swoszowickiego. Rozpr. Akad. Umiej., A, № 56.
- Lacroix A. 1897. Mineralogie de la France et de ses colonies. Paris.
- Łaszkiwicz A. 1956. Siarka i celestyn z Tarnobrzega i Szydłowa. Arch. mineralog., t. XX.
- Łaszkiwicz A. 1959. Siarka z Kłodawy. Kwart. geolog., t. III, № 2.
- Lippmann F. 1960. Versuche zur Aufklärung der Bildungsbedingungen von Calcit und Aragonit. Fortchr. Mineral., Bd. 38, № 2.
- Ljunggren P. 1960. A sulphur mud deposit formed through bacterial transformation of fumarolic hydrogen sulfide. Econ. geol., vol. 55.
- Maravigna. 1838. Memoires pour servir a l'hist. natur. de la Sicile.
- Melon I. 1934. Soufre et mineraux sulfates du Kiva. A. d. I. C. geologique Belgique, t. 57, № 4.
- Mellor I. W. 1930. Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry, vol. X, London.
- Michaels A. S., A. R. Colville. 1960. The effect of surface active agents on crystal growth rate and cristal habit. Phys. Chem., № 64.

- Morawiecki A., T. Domaszewska 1957. O celestynie z Czarkow nad Mida. Arch. mineralog., t. XX, sz. 1 i 2.
- Mügge O. 1920. Über Translationen an Schwefel, Periklas und Kupferkies und einfache Schiebungen am Bournonit, Pyrargyrit, Kupferglanz und Silberkupferglanz. Neues Jahrb. Mineral., № 4.
- Murray I., Irvine R. 1890. Proc. Roy. Soc. Edinburg, vol. 17.
- Nedzwiedzki I. 1888. Beitrag zur Kenntnis der Minerallagerstätte auf dem Felde Pomiarki bei Truskawice in Galizien. Verhandl. Geol. Reichsanst., № 12.
- Niggli P. 1923. Krystallisation und Morphologie des rhombischen Schwefels. Z. Kristallogr., № 58.
- Novak I. 1930. Künstliche Atzfiguren des α -Schwefels. Z. Kristallogr., № 76, Hf. 1/2.
- Oxburgh U. M., R. E. Sednit, H. D. Holland. 1959. Coprecipitation of strontium with calcium carbonate from aqueous solutions. Bull. Geol. Soc. America, vol. 70, № 12, pt. 2.
- Pawłowska K. 1962. O gipsach, siarke rodzimej i podgipsowych skałach swietokryskiego miocenu. Księga pamiątkowa prof. J. Samsonowicza, pl. 14.
- Pawłowski S. 1958. Siarka rodzima. Chemia w Szkole, t. 4, № 2 (20).
- Pawłowski S. 1960. Problemy siarki rodzimej. Prace Inst. Geol., t. 30.
- Rath G. 1875. Über die Zwillingsbildungen der Kristall der rhombischen Schwefels. Mineralogische Mitteilungen. Anall. Physik und Chemie, Berlin.
- Rosicky V. 1923. Über die Symmetrie des α -Schwefels. Z. Kristallogr., № 58.
- Royer J. 1930. Livre Lubil. 50-naire de la Soc. fr. min., 367.
- Schnellmann G. A. 1959. Formation of sulfur by reduction of anhydrite at Ras Gamsa, Egypt. Econ. geol., vol. 54, № 5.
- Sekanina J. 1931. Rosický, die naturalische γ -Schwefelmodifikation. Z. Kristallogr., № 80.
- Siegel F. R. 1958. Effects of strontium of the aragonitecalcite ratios of pleistocene corals. Bull. Geol. Soc. America, vol. 69, № 12, pt. 2.
- Silvestri O. 1882. Sulla natura chimica di alcune inclusioni liquide contenute in cristalli naturali di solfo della Sicilia. Gazz. chim. ital., anno XII, Palermo.
- Sjögren H. 1894. On large fluid inclusions in gypsum from Sicily. Bull. Geol. Inst. University Upsala. Upsala.
- Srb I. and A. Vasko. 1962. Remark on the infrared spectrum of rhombic sulfur. J. Chem. Phys., vol. 37, № 8.
- Sternburg T. E., A. C. Fischer, H. D. Holland. 1959. Strontium content of calcites from the steinplatte reef complex, Austria. Bull. Geol. Soc. America, vol. 70, № 12, pt. 2.
- Stutzer O. 1911. Die wichtigsten Lagerstätten der «Nicht-Erze». Bergakademie, Berlin.
- Taylor R. E. 1938. Origin of the cap rock of Louisiana salt domes. Louis. Geol. Surv. Bull., № 11.
- Thode H. G., K. K. Wanless and R. Wallouch. 1954. The origin of native sulphur deposits from isotopic fractionation studies. Geochim. et cosmochim. acta, vol. 3.
- Tokody L. 1954. Über das Vorkommen des gediegenen α - und β -Schwefels von Reck im Matrafalva. Ann. histor. natur. Musei nat. hung., № 5.
- Warren B. E. and I. R. Burwell. 1935. The Structure of the rhombic Sulphur. J. Chem. Phys., vol. 3, № 1.
- Weiser H. B. 1933. Inorganic colloid chemistry, I. Colloid elements. New York.
- Zepharowich V. 1876. Notizen über einige vorgelegte Mineralien. Schwefel von Cianciana und Lerkare in Sicilien. Lotos.
- Zlotowsky J., A. Straca. 1960. Study of the relative abundance ratio of isotopes ^{32}S and ^{34}S in some Polish native deposits. Nucleonika, vol. 5, № 5.

ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
Предисловие	3
Введение	5
<i>Глава I.</i> Генетические типы месторождений самородной серы	10
<i>Глава II.</i> Парагенезис самородной серы	10
<i>Глава III.</i> Химический состав и физические свойства самородной серы	23
α -Сера	23
Структура (23). — Химический состав (25). — Физические свойства (27). — Кристаллографические формы и частота их встречаемости (32).	
Прочие модификации серы	34
β -Сера (34). — γ -Сера (36). — μ -Сера (аморфная) (37).	
<i>Глава IV.</i> Реальные кристаллы ромбической серы	38
Величина кристаллов	38
Реальная частота простых форм и их комбинации	39
Облик и габитус кристаллов	45
Гипоморфия кристаллов	47
Кристалломорфология двойников	49
Скульптуры роста и штриховка на гранях кристаллов	52
Скелетные кристаллы	58
Параллельные сростки	63
Искажение облика кристаллов в зависимости от их ориентировки	65
Внутренние дефекты роста	67
Твердые и жидкие включения в кристаллах	70
<i>Глава V.</i> Зарождение, рост и изменение кристаллов серы	74
Зарождение кристаллов самородной серы	75
Биологическое зарождение (75). — Зарождение при химических реакциях в водной среде (77). — Зарождение при химической конденсации паров серы и реакциях между газообразными соединениями (77). — Зарождение при охлаждении расплавленной серы (78). — Действие электрического поля и радиоактивного излучения на образование центров кристаллизации серы (78).	
Рост кристаллов серы	79
Некоторые замечания о характере сероотлагающих растворов (79). — Собирательная перекристаллизация частиц серы в коллоидных растворах (81). — Идеальный рост кристаллов серы (рост плоскими слоями) (83). — Причины изменения формы кристаллов серы (85). — Аномальный рост кристаллов серы (87).	
Изменение кристаллов серы	89
Механические изменения (90). — Растворение кристаллов (91).	

<i>Глава VI.</i> Морфология и онтогенез агрегатов самородной серы	99
Агрегаты серы	99
К вопросу о природе скрытокристаллической серы	102
Перекристаллизация серы	104
<i>Глава VII.</i> Карбонаты серных месторождений	107
Кальцит	107
Арагонит	114
К вопросу о трансформации арагонита в кальцит	119
Прочие карбонаты	120
<i>Глава VIII.</i> Сульфаты серных месторождений	121
Целестин	121
Барит	133
Ангидрит	135
Гипс	136
<i>Глава IX.</i> Малораспространенные минералы	137
Сульфиды	137
Оксиды	138
Фториды и хлориды	140
Органические минералы	140
<i>Глава X.</i> Зональность серных тел и последовательность отложения минералов	141
<i>Глава XI.</i> Формирование минерального парагенезиса экзогенных месторождений серы (филогения минералов)	147
Некоторые генетические особенности метасоматических месторождений серы	148
Состав и происхождение минералообразующих растворов	150
Формирование минерального парагенезиса метасоматических месторождений	154
Особенности минералогенезиса в других типах серных месторождений	167
К вопросу о механизме переотложения серы	168
Возраст серных месторождений	170
Заключение	172
Литература	177

Николай Павлович Юшкин

МИНЕРАЛОГИЯ И ПАРАГЕНЕЗИС
САМОРОДНОЙ СЕРЫ
В ЭКЗОГЕННЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЯХ

Утверждено к печати

*Коми филиалом
Академии наук СССР*

Редактор издательства *Т. Н. Токарева*
Художник *В. В. Грибакин*
Технический редактор *Н. Ф. Виноградова*
Корректоры *Г. А. Аухимович* и *А. А. Гинзбург*

Сдано в набор 27/XI 1967 г. Подписано к печати
27/III 1968 г. РИСО АН СССР № 182-53В.
Формат бумаги $70 \times 108^{2/16}$. Бум. л. $6^{2/3}$.
Печ. л. $12^{1/4} = 17,45$ усл. печ. л. Уч.-изд.
л. 16,72. Изд. № 3497. Тип. зан. № 652.
М-22833. Тираж 1000. Бумага типографская № 1.
Цена 1 р. 19 к.

Ленинградское отделение издательства «Наука»
Ленинград, В-164, Менделеевская лин., д. 1
1-я тип. издательства «Наука», Ленинград, В-34,
9 линия, д. 12